



UNIVERSIDAD REGIONAL AMAZÓNICA IKIAM

Facultad de Ciencias de la Tierra y Agua

Ingeniería en Ciencias del Agua

***Activación ante luz visible del catalizador micro/nano
jerárquico $Bi_7O_9I_3$ y degradación de contaminantes
solubles en agua: BFA y RhB***

Damian Francisco Tuba Guaman

10 de septiembre de 2020, ciudad de Tena, Napo, Ecuador.

Declaración de derecho de autor, autenticidad y responsabilidad

Tena, 10 de septiembre de 2020

Yo, Damian Francisco Tuba Guaman con documento de identidad N° 010667707-3, declaro que los resultados obtenidos en la investigación que presento en este documento final, previo a la obtención del título de Ingeniero en Ciencias del Agua son absolutamente inéditos, originales, auténticos y personales.

En virtud de lo cual, el contenido, criterios, opiniones, resultados, análisis, interpretaciones, conclusiones, recomendaciones y todos los demás aspectos vertidos en la presente investigación son de mi autoría y de mi absoluta responsabilidad.

Por la favorable atención a la presente, suscribo de usted,

ii

Atentamente,

Firma:



Damian Francisco Tuba Guaman

Certificado de dirección de trabajo de integración curricular

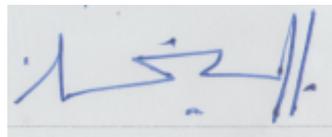
Certifico que el trabajo de integración curricular titulado: “Activación ante luz visible del catalizador micro/nano jerárquico $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y degradación de contaminantes solubles en agua: BFA y RhB” en la modalidad de: proyecto de investigación en formato artículo original, fue realizado por: Damian Francisco Tuba Guaman, bajo mi dirección.

El mismo ha sido revisado en su totalidad y analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto, cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad Regional Amazónica Ikiam, para su entrega y defensa

Tena, 10 de septiembre de 2020

iii

Firma:



.....
Miguel Herrera Robledo, Ph.D.

Pasaporte: G07498271

Firma:



.....
Pablo Andres Cisneros Perez, Ph.D.

C.I: 100323717-7

Document Information

Analyzed document document.pdf (D78975711)
Submitted 9/11/2020 4:38:00 PM
Submitted by
Submitter email robledo.mikel@gmail.com
Similarity 0%
Analysis address miguel.robledo.ikiam@analysis.orkund.com

Sources included in the report

W URL: <https://picyt.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1010/1527/1/TMIPICYT2E...>
Fetched: 7/7/2020 11:28:13 AM 1

VISTA GENERAL DEL ANÁLISIS

3 PÁGINAS DE UN TOTAL DE 15 CONTIENEN SIMILITUDES



COINCIDENCIAS

- 1** SIMILITUD DE TEXTO
Alta similitud de contenido
- 3** ADVERTENCIAS
Uso inusual de caracteres


VER DOCUMENTO COMPLETO



Urkund sugiere fuentes primarias y alternativas. Es el usuario quien debe decidir qué fuente quiere incluir o excluir del informe.

SABER MÁS

ÍNDICE DE SIMILITUD



Solicitud para la designación del tribunal de grado

Tena, 10 de septiembre de 2020.

Señora

Decana de la Facultad de Ciencias de la Tierra y Agua

Su despacho.

De mi consideración:

De conformidad con el Art. 12, literal 3, del Reglamento de Titulación de la Universidad Regional Amazónica Ikiam, yo, Damian Francisco Tuba Guaman documento de identidad N° 010667707-3 estudiante de la carrera de Ingeniería en Ciencias del Agua solicito a usted muy comedidamente, se designe el tribunal de grado para la revisión y calificación del trabajo de integración curricular, titulado "Activación ante luz visible del catalizador micro/nano jerárquico $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y degradación de contaminantes solubles en agua: BFA y RhB", en la modalidad de: proyecto de investigación en formato artículo original) (Art. 11. Reglamento de Titulación de Ikiam).

Por la atención prestada, le anticipo mi agradecimiento.

v

Atentamente,

Firma:



Teléfono: 0997355879

Mail: damian.tuba@est.ikiam.edu.ec

Adjuntos:

- Un ejemplar en digital del trabajo de integración curricular.
- Anexo 1. Declaración de derecho de autor, autenticidad y responsabilidad.
- Anexo 2. Certificado de dirección de trabajo de integración curricular.
- Carta del tutor sugiriendo 3 posibles miembros del tribunal del grado (optativo)

ESPACIO RESERVADO PARA UNIDAD DE INTEGRACIÓN CURRICULAR DE LA FACULTAD DE

Conforme al Art. 12, literal 4, la Unidad de Integración Curricular en su sesión ordinaria _____ de fecha _____ designa a los siguientes profesores como miembros del Tribunal de Grado:

Miembro 1: _____.

Miembro 2: _____.

Miembro 3: _____.

Firma de los miembros de la Unidad de Integración Curricular:

Decano/a:

Fecha:

Director/(a) de carrera:

Fecha:

Profesor/a:

Fecha:

Director/(a) de carrera:

Fecha:

Profesor/a:

Fecha:

AGRADECIMIENTOS

La influencia por parte de los miembros del comité tutor fue de gran ayuda para la realización y desarrollo de este trabajo. Mención especial requiere el Doctor Miguel Herrera Robledo, tutor y director del proyecto Hi-Water, quien me acogió dentro de este grupo investigativo y al cual agradezco sus consejos y recomendaciones no solo para mi crecimiento profesional sino también humano. De la misma forma, agradezco al Doctor Pablo Cisneros, quien compartió sus conocimientos y habilidades para la culminación de manera exitosa de este trabajo.

Esta investigación formó parte del proyecto Hi-Water, el cual brindó los recursos para el desarrollo completo de este trabajo y participación de reuniones y congresos.

De manera especial agradezco al grupo #BiOX (subproyecto de Hi-Water) conformado por Ing. Poojesh Bertram y Michael Suarez, con los cuales se trabajó en conjunto para el adecuado desarrollo y cumplimiento de las metas y objetivos de este grupo de investigación.

Al Ing. Miguel Quishpe Quishpe, técnico de laboratorio de Geociencias quien asesoró y estuvo presente en todas las fases del proyecto. A la técnica de laboratorio Ing. Roxana Llive Carrillo, la cual asesoró y contribuyó con sus conocimientos a la síntesis y deposición del catalizador. A la Ing. Jacqueline Noboa Velasteguí, técnico del laboratorio de Microscopía, la cual asesoró la toma de microfotografías de la deposición en vidrio del catalizador.

Al los técnicos de laboratorio de Leibniz-Institut für Polymerforschung-Dresden, especialmente a Mrs. Cornelia Schlendstedt, por el análisis mediante DRX, MEB, MET y PZC.

Al la Unidad de Laboratorio y Análisis del INPC por el análisis mediante DRX y MEB.

Al Doctor Jan Spengler, por facilitarme el fotoreactor y así evaluar la actividad fotocatalítica del catalizador.

A todo el personal académico y administrativo de la carrera en Ingeniería en Ciencias del Agua, por los asesoramientos y contribuciones diarias a mi crecimiento profesional en estos años de estudio.

Al Departamento de física de la Escuela Politécnica Nacional, por su colaboración en la caracterización de la lámpara de luz visible.

DEDICATORIA

Para mi Familia

A mis padres: Fabián Patricio Tuba Quillie y Nuri Esperanza Guaman Ayavaca

A mis abuelos y abuelas: Arturo Tuba, Hester Quillie; Ortencia Ayavaca, Juan María Guaman

A mis hermanos: Juan José Tuba Guaman y María José Tuba Guaman

A las familias: Morocho-Guaman, Guaman-Barreto, Guaman-Duchi

...Más la cantidad de lazos que pueden emerger de ellos

A todos ustedes muchas gracias, por actuar como mi soporte y no dejarme desfallecer ante los diferentes problemas a lo largo de este camino.

Siempre habrá consuelo y regocijo en la familia

TABLA DE CONTENIDO

CARÁTULA		
DERECHO DE AUTOR.....	ii	
CERTIFICADO DEL DIRECTOR	iii	
CERTIFICADO ANEXO DE URKUND.....	iv	
SOLICITUD DE ASIGNACIÓN DE TRIBUNAL.....	v	
APROBACIÓN DE TRIBUNAL.....	vi	
AGRADECIMIENTOS.....	vii	
DEDICATORIA.....	ix	
TABLA DE CONTENIDOS.....	x	
INDICE DE FIGURAS.....	xii	
INDICE TABLAS.....	xiii	
Resumen.....	xiv	
Abstract.....	xv	
Abreviaciones	1	<u>x</u>
1. Introducción.....	2	
2. Metodología.....	5	
2.1 Reactivos.....	5	
2.2 Síntesis del catalizador.....	5	
2.3 Caracterización del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$	6	
2.4 Análisis de dimensión fractal.....	7	
2.5 Punto de cero carga.....	8	
2.6 Caracterización de lámpara de luz visible.....	9	
2.7 Fotocatálisis en solución.....	9	
2.8 Deposición capa por capa (LbL: layer by layer, por sus siglas en inglés)	10	
3. Resultados y Discusión.....	11	
3.1 Caracterización estructural.....	11	
3.2 Caracterización morfológica.....	12	

3.3 Actividad fotocatalítica.....	13
3.4 Efectos de potencial Z en la degradación de RhB.....	15
3.5 Cinética de degradación.....	16
3.6 Efecto de la fuente de luz sobre la actividad fotocatalítica.....	18
3.7 Deposición del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ sobre sustratos.....	20
3.8 Fractales.....	22
4. Conclusiones.....	25
5. Bibliografía.....	25

INDICE DE FIGURAS

Figura 1	Fotoreactor empleado para la degradación de BFA y RhB. (A) Fotoreactor [1. Cubierta de la lampara LED; 2. Contenedor; 3. Lampara LED; 4. Recipiente de 500 mL; 5. Plancha/Agitador magnético]. (B) Vista de planta del fotoreactor. (C) Vista frontal del fotoreactor.	10
Figura 2	Patrones de DRX de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ (S1=naranja; S2=amarillo). (-) Barras de color negro representan los patrones de BiOI reportado en PDF JCPDS #73-2062. (--) Líneas entrecortadas corresponden a los picos característicos de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.	12
Figura 3	Imágenes MEB y MET del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ (A). micro-rectángulos. (B) micro esferas constituidas por nano-hojas (C) estructura de hexagonales (D-F) Imágenes de MET.	13
Figura 4	Degradación fotocatalítica de RhB ante los catalizadores TiO_2 y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y evaluación de la fotólisis.	14
Figura 5	Degradación fotocatalítica de BFA con $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, TiO_2 y efectos de la fotólisis en la degradación.	15
Figura 6	Potencial Zeta del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$	16
Figura 7	Espectro Uv-vis temporal de RhB ante $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y luz visible.	16
Figura 8	Transformación lineal $\ln(C_0/C) = f(t)$ de la curva de cinética de la degradación de Bisfenol- A ante TiO_2 y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.	17
Figura 9	Transformada lineal $\ln(C_0/C) = f(t)$ de la curva de cinética de degradación de Rodamina-B ante TiO_2 y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.	18
Figura 10	Espectro de emisión de la lámpara LED	20
Figura 11	Microfotografía óptica con técnica DIC 100x inmerso en aceite. Deposición de 1 capa de los catalizadores $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y TiO_2 sobre vidrio	21

mediante la técnica LbL con diferentes tipos de polielectrolitos. (A) [PDADMAC/PAA]₄ Bi₇O₉I₃; (B) [PDADMAC/PAA]₄ TiO₂; (C) [PAH/PSS] Bi₇O₉I₃; (D) [PAH/PSS] TiO₂.

Figura 12 Imágenes MEB de membranas cerámicas sin recubrimiento (A,B); 22
Membranas depositadas con cinco capas de Bi₇O₉I₃ mediante la técnica LbL con los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] (C,D); Membranas depositadas con cinco capas de TiO₂ mediante la técnica LbL con los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] (E,F)

Figura 13 Análisis estructural de los tres tipos de formaciones del catalizador 23
Bi₇O₉I₃ mediante fractales. (A-B) Ensamblaje de nanofojas semejante a una flor.; (C) microrectángulos ; (D) micro-hexágonos; (E) Depósito del catalizador Bi₇O₉I₃ sobre vidrio mediante los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] y (F) [PAH/PSS].

Figura 14 Frecuencia del área de las nanopartículas depositadas en vidrio. (A) 24
Deposición de Bi₇O₉I₃ mediante los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] (B) Deposición de Bi₇O₉I₃ mediante los polielectrolitos [PAH/PSS] (C) Deposición de TiO₂ mediante los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] (D) Deposición de TiO₂ mediante los polielectrolitos [PAH/PSS].

INDICE DE TABLAS

Tabla 1	Constante de pseudo-primer de la foto-descomposición de BPA y Rh-B	18
Tabla 2	Degradación de RhB y BFA bajo luz visible	18

RESUMEN

Los procesos de oxidación avanzada a partir de fotocatalizadores son una tecnología prometedora dentro del área de tratamiento de aguas residuales. Entre estos fotocatalizadores destacan los BiOXs (X= F, Cl, Br y I) debido a su activación ante luz visible y ausencia de subproductos de desinfección. El desarrollo de estas tecnologías surge a partir de las deficientes plantas de tratamiento de agua residual convencional (procesos físicos y químicos) y la contaminación antropogénica de los cuerpos de agua. En el presente trabajo, tiene como objetivo caracterizar estructural (DRX, MEB, MET y Df) y químicamente el catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y evaluar su eficiencia fotocatalítica ante Bisfenol A (BFA) y Rodamina B (RhB) con luz visible. El catalizador presenta una estructura micro/nano en formas de esferas, rectángulos y hexágonos. La degradación de BFA y RhB fue superior al 85% en 180 minutos de irradiación mostrando una mejor actividad que el TiO_2 . Por otra parte, la dimensión fractal (Df) del catalizador depositado en vidrio a nano, micro y mili escala presenta un rango entre 1.7586 a 1.8831, mostrando una relación directa entre Df y el área de las partículas depositas. Adicionalmente, el empleo de la técnica Layer by Layer (siglas en inglés) resultó eficiente en la deposición del catalizador sobre membranas cerámicas. Por lo tanto, el catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ al ser activo ante luz visible y mostrar acoplamiento en membranas cerámicas brinda la posibilidad de su aplicabilidad como compuesto fotocatalítico en el tratamiento de aguas residuales.

xiv

Palabras clave: Fotocatálisis, Contaminantes de preocupación emergente, Subproductos de desinfección.

ABSTRACT

Advanced oxidation processes from photocatalysts are a promising technology in the wastewater treatment area. Among these photocatalysts, the BiOXs (X = F, Cl, Br and I) stand out due to their activation in visible light and the absence of disinfection by-products. The development of these technologies arises from the deficient conventional wastewater treatment plants (physical and chemical processes) and the anthropogenic contamination of water bodies. In the present work, it aims to characterize structurally (XRD, SEM, MET and Df) and chemically the Bi₇O₉I₃ catalyst and evaluate its photocatalytic efficiency against Bisphenol-A (BPA) and Rhodamine-B (RhB) with visible light. The catalyst has a micro/nano structure in the shapes of: spheres, rectangles and hexagons. The degradation of BPA and RhB was greater than 85% in 180 minutes of irradiation, showing better activity than TiO₂. On the other hand, the fractal dimension (Fd) of the catalyst deposited in glass at nano, micro and milli scale presents a range between 1.759 to 1.883, showing direct relationship between Fd and area agglomerates deposited. Additionally, the use of the Layer by Layer technique was efficient in the deposition of the catalyst on ceramic membranes. Therefore, the Bi₇O₉I₃ catalyst, being active in visible light and showing coupling in ceramic membranes, offers the possibility of its applicability as a photocatalytic compound in wastewater treatment.

Keywords: Photocatalysis, Contaminants of Emerging Concern, Disinfection By-Products.

Abreviaciones

ALD: Agregación limitada por difusión

CDC (siglas en inglés): Centros de control y prevención de enfermedades de EEUU

CPE: Contaminantes de preocupación emergente

Df: Dimensión fractal

DIC: Contraste diferencial de interferencia

DRX: Difracción de rayos X

E: Error al cuadrado

EDX: Energía de dispersión de rayos X

EFSA (siglas en inglés): Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria

EG: Etilenglicol

ERO: Especies reactivas de oxígeno

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LbL (siglas en inglés): Técnica capa por capa

MEB: Microscopía electrónica de barrido

MET: Microscopía electrónica de barrido

PAA: Ácido (poliacrílico)

PAH: Poli (clorhidrato de alilamina)

PC: Policarbonato

PDADMAC: Poli (cloruro de dialildimetilamonio)

PSS: Poli (estirenosulfonato de sodio)

PTARc: Plantas de tratamiento de agua residual convencional

PZ: Potencial Zeta

PZC: Punto de cero cargas

RhB: Rodamina B

SPD: Subproductos de desinfección

UV/Vis: Espectroscopía ultravioleta visible

1. Introducción

El agua es esencial para la vida, sin embargo, este es limitado, el cual desde hace décadas presenta usos inadecuados e irresponsables. Sumado a esto, un acelerado crecimiento poblacional, ha generado un incremento abismal de contaminantes antropogénicos, los cuales son desechados en su mayoría de forma directa en los cuerpos de agua. Esto ha generado que las principales fuentes hídricas se vean afectadas por compuestos orgánicos e inorgánicos. Provocando la exposición a la comunidad de desechos industriales, subproductos de desinfección (SPD) y contaminantes de preocupación emergente (CPE)[1], [2].

Los residuos industriales tanto textiles, plásticos, alimenticios entre otros, no reciben un tratamiento adecuado para su eliminación. Por lo tanto, al ser desechados a los cuerpos de agua forman parte del ciclo hidrológico, atentando con el medio ambiente y la salud humana. Entre estos compuestos destacan los colorantes de amplio uso en la industria (cosmética, textil, plástica entre otros) debido a su alta estabilidad estructural, permitiéndoles ser resistentes a la corrosión [3]. Rodamina B (RhB), forma parte de estos colorantes, de origen orgánico, con foto estabilidad, rendimiento de fluorescencia alta, alto coeficiente de extensión molar y solubilidad al agua [4]. Sin embargo, estudios demuestran que sus esteres y amidas derivadas muestran efectos citotóxicos, poniendo en riesgo tanto la salud humana como los ecosistemas acuáticos [5].

Por otra parte, los SPD son compuestos originados en las plantas de tratamiento de agua residual convencional (PTARc), debido a que sus afluentes están constituidos por compuestos orgánicos (materia orgánica natural y materia orgánica de agua residual) e inorgánicos (bromuro, yoduro y nitrato), los cuales al unirse a desinfectantes (cloro, dióxido de cloro, ozonización, cloraminas, luz UV etc), usados para tratar patógenos nocivos (Tifoidea y Colera), reaccionan provocando la generación de los SPD [6], [7]. Esto ha

generado su interés investigativo, sobre todo sus efectos en la salud humana como: citotóxicidad, genotóxicidad, alteraciones reproductivas, cancerígenos entre otros[8]–[11]. Por lo tanto, el uso de reactivos para la desinfección conlleva el riesgo de generar SPD, exponiendo tanto a los ecosistemas aledaños como la salud humana.

A los SPD se suman los contaminantes de preocupación emergente (CPE), considerados como sustancias químicas solubles en agua y resistencia a la degradación. Sin embargo, estos compuestos no presentan regulación ambiental alguna. De acuerdo a la lista NORMAN (<https://www.norman-network.net/?q=node/19>), se han reportado 197 CPE clasificados en: productos de cuidado personal, productos farmacéuticos, hidrocarburos, drogas ilícitas etc. Entre los productos de cuidado personal destaca Bisfenol-A (BFA), un compuesto químico de gran volumen de producción a nivel mundial con una proyección aproximada de 7348k ton para el año 2023, (<https://www.prnewswire.com/news-releases/global-bisphenol-a-market-report-2018-analysis-2013-2017--forecasts-2018-2023-300757673.html>). Esto se debe a su aplicabilidad como monómero o como aditivo para la producción de resina epoxi y policarbonato (PC) [12]. Entre los usos aplicativos del PC se encuentra la fabricación de botellas, biberones, equipos médicos entre otros. Mientras que la resina epoxi es ampliamente utilizada en la industria alimenticia para el recubrimiento del interior de enlatados, tanto de alimentos como de bebidas [13]. De acuerdo al estudio realizado por “Los centros de control y prevención de enfermedades de EEUU” (CDC), el 95% de las personas evaluadas presentaron concentraciones de entre 0,4 a 8 µg/kg de BFA [14]. Considerando que el 90% de exposición proviene de alimentos empaquetados (18.68 µg/kg) y no empaquetados (1.5 µg/kg) [13], [15]. Entre las principales afecciones del BFA destaca su actividad como disruptor endocrino, alteraciones reproductivas, toxicidad, actividad estrogénica entre otras [16]–[21]. Los ecosistemas acuáticos también resultan afectados por este compuesto químico, mostrándose que en concentraciones de entre 1000 a 10000 µg/L resulta tóxico para cualquier organismo acuático y alteraciones a sus sistemas endocrinos[22]. Por estas razones EFSA (2008), propone como límite máximo permisible 50 µg BFA /kg/día. Si bien las concentraciones de BFA en alimentos y en bebidas no superan los límites propuestos por EFSA, la exposición ante este compuesto y sus derivados son alarmantes.

Adicionalmente, en Latinoamérica prevalecen las PTARc, las cuales resultan ser deficientes e inapropiadas para la carga contaminante actual [2]. Por lo que es indispensable y necesario desarrollar nuevos sistemas de depuración de agua residual, que eviten el uso de reactivos y mineralicen CPE y residuos industriales. En los últimos años se ha prestado gran atención a los procesos de oxidación avanzada, destacando como catalizadores TiO_2 y ZnO debido a su naturaleza no tóxica, estabilidad química y económica [23]. Sin embargo, su band gap o banda de vacío (TiO_2 , 3.2 eV y ZnO , 3.37) no les permite ser activados ante luz visible, lo cual representa mayores costos y equipos más complejos. Por esta razón, se han desarrollado múltiples estudios hacia nuevos tipos de materiales los cuales muestren actividad ante luz visible, entre estos tenemos: fotocatalizadores a base de plata, polímeros y bismuto. Estos últimos muestran relevancia dentro de la comunidad científica, debido a sus características electrónicas y estructurales, dividiéndose en: Bi_2S_3 , Bi_2O_3 , BiVO_4 , $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_6$, $(\text{BiO}_2)\text{CO}_3$, Bi_2MO_6 (M=Cr, Mo, W), BiPO_4 , Bi_xTiO_y , BiOX (X=F, Cl, Br y I) [24]. Los BiOXs , a diferencia del resto de fotocatalizadores de base de bismuto, se cristalizan en matlockita tetragonal, constituida por capas intercaladas de losas de Bi_2O_3 y dos losas de átomos de halógenos, presentando uniones covalentes entre capas y de Van der Waals entre capas intermedias [25]. Adicionalmente, las propiedades electrónicas y estructurales de estos catalizadores le permiten variar su longitud de banda de vacío, ($\text{BiOCl} = 3.22$ eV, $\text{BiOBr} = 2.64$ eV y $\text{BiOI} = 1.77$ eV) siendo activas bajo luz visible [26].

Por lo tanto, los BiOXs son considerados como una tecnología verde debido a que presenta buena actividad fotocatalítica, estabilidad de reacción (no generan contaminantes secundarios) y resistente a la corrosión en condiciones acuosas, químicamente inertes, no son peligrosas, ni tóxicas y económicas [23], [27]–[29]. Estas características le han permitido ser aplicadas a la degradación de contaminantes, la activación de oxígeno molecular, separación de agua, fijación de nitrógeno, reducción de CO_2 entre otras aplicaciones [23], [24].

De la misma forma, para mejorar la comprensión de la estructura del catalizador, se analizó su complejidad e irregularidad mediante dimensión fractal (D_f), el cual se basa en el principio de autosimilitud propuesto por Mandelbrot. Siendo aplicado el método de “conteo por cajas” debido a su simplicidad y compatibilidad automática [30]. Esto ha permitido su aplicación a micro y nano estructuras, correlacionándolo con otras variables

como son aglomeración, distribución de tamaño de nanopartículas [31], crecimiento de películas [32], relación área-masa [33] entre otros.

Por lo tanto, este trabajo tiene como objetivo caracterizar estructural (Microscopía electrónica de barrido (MEB), Microscopía electrónica de transmisión (MET) y Dimensión fractal y químicamente (Difracción de rayos X (DRX)) el catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y evaluar su actividad fotocatalítica ante BFA y RhB, mediante irradiaciones con luz visible (450-650 nm). Siendo finalmente, analizada su deposición ante sustratos (vidrio y membranas cerámicas) mediante la técnica LbL.

2. Metodología

2.1 Reactivos

Todos los reactivos usados fueron de grado analítico sin cualquier purificación adicional. Nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Aldrich, $\geq 98\%$, St. Louis, MO), Yoduro de potasio (KI) (Fisher Scientific, F.W 166.00, St. Louis, MO), Etilenglicol (EG) (Sigma-Aldrich, F.W 62.07, St. Louis, MO) fueron empleados para la síntesis del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$. Los polielectrolitos: poli (cloruro de dialildimetilamonio) (PDADMAC) (Aldrich, M.W < 100.000 , St. Louis, MO), ácido (poliacrílico) (PAA) (Aldrich, M.v ~ 450.000 , St. Louis, MO), poli (estirenosulfonato de sodio) (PSS) (Aldrich, MW $\sim 70,000$) y poli (clorhidrato de alilamina) (PAH) (Aldrich, M.W ~ 50.000 , St. Louis, MO) fueron usados para la deposición LBL (Layer by layer: por sus siglas en ingles). Bis-fenol A (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$, St. Louis MO) y Rodamina-B (Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$, St. Louis MO) se usaron como contaminantes modelo. Ácido clorhídrico (Sigma-Aldrich, 36.5 -38%, F.W 36.46, St. Louis MO), acetona (Sigma-Aldrich, $\geq 99.9\%$, St. Louis MO), ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich, $\geq 99.99\%$, St. Louis MO), peróxido de hidrógeno (Sigma-Aldrich, St. Louis MO), ácido nítrico (Sigma-Aldrich, pureza 70%, St. Louis, MO) e hidróxido de sodio (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$, F.W 40.00, St. Louis, MO) se utilizaron para la limpieza de los sustratos de vidrio y membranas cerámicas. Ácido clorhídrico e hidróxido de sodio (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$, St. Louis MO) se usaron para ajustar el pH de las soluciones.

2.2 Síntesis del catalizador

Las micro-nano placas jerárquicas $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ se sintetizaron mediante un sistema de reflujo y baño en aceite, de acuerdo a lo establecido a Xiao & Zhang[34]. Primeramente, se disolvió

0,728 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de Etilenglicol (EG) y 0,249 g de KI en 10 mL de EG a temperatura ambiente. Posteriormente, 30 mL de EG fueron colocados en un matraz de tres bocas de 250 mL, precalentado a 160 °C en baño de aceite, con agitación continua y bajo un sistema de reflujo en campana (ESCO, Frontier® Acela™). La solución de yoduro de potasio con EG, fue añadida al matraz de tres bocas y agitada por 10 minutos. A continuación, la solución de nitrato de bismuto fue añadida a la mezcla previamente preparada y agitada por 3 horas, a una temperatura de 160 °C. El precipitado fue recolectado por centrifugación (Horizon, Model 755VES) y enfriado a temperatura ambiente. La muestra fue lavada tres veces con agua destilada y etanol y secada en horno a (ESCO, Isotherm®) 60 °C por 12 horas.

2.3 Caracterización del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$

El análisis de difracción de rayos X (DRX) fue realizado mediante un difractómetro de rayos X (DRX, SEIFERT 3003 T/T, GE Sensing & Inspection Technologies). Previo al análisis, las muestras del catalizador fueron colocadas en obleas de silicio y medidas en modo de exploración escalonada con $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ y $t = 10$ s (radiación $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.1542$ nm, $E \sim 8.04$ keV), con un rango 2θ de entre $3-60^\circ$. De la misma forma se ajustó el ángulo marginal a 1.25° con un área de irradiación constante de 10×9 mm². Adicionalmente, se midió el tamaño medio del cristal mediante la ecuación de Debye-Scherrer (1).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde, D representa el tamaño medio del cristal (nm), K el factor de forma del cristal adimensional 0.89, λ la longitud de onda de radiación de rayos X (nm), β el ancho completo a la mitad como máximo después de restar la ampliación del equipo y θ el ángulo de Bragg del pico.

La morfología y microestructura del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ fue analizada mediante MEB, MERLIN Compact and SIGMA HD, Zeiss Mycroscopy GmbH) y MET (Libra 200 HT FE MC, Zeiss Mycroscopy GmbH). Para la MEB las muestras fueron recubiertas con una capa de platino (3nm), equipado con espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) con un voltaje de aceleración de 3kV y un detector SE2 tipo Everhat Thornley. Para MET, el

análisis se lo realizó con una energía de resolución de ~ 0.2 eV, resolución espacial de 0.24 nm, con un ángulo de inclinación de $\pm 70^\circ$ y un detector HAADF.

2.4 Análisis de dimensión Fractal

Previo al análisis de dimensión fractal se realizó microfotografías de las nanopartículas en microscopía óptica, con la técnica de Contraste diferencial de interferencia (DIC) en magnificación total de 1000X inmerso en aceite. El microscopio empleado para esta técnica fue Eclipse Ni-U de Nikon y software NIS- Elements (Figura 10 A-C).

La auto- similitud a diferentes escalas se analizó mediante dimensión fractal. Este método asigna un valor de acuerdo al nivel de irregularidad, porosidad y aglomeración que presenta una estructura [31], [35]. En otras palabras, la auto-similitud es la semejanza que existe al observar un objeto al acercarte o alejarse de él y está matemáticamente expresada por la siguiente ecuación:

$$N \left(\frac{r}{R} \right) \sim \left(\frac{r}{R} \right)^{-D} \quad (2)$$

Siendo R el tamaño del objeto a analizar, $N(r/R)$ el número de cajas que cubren al objeto con tamaño r y D la dimensión fractal. Dentro de las metodologías aplicadas para la medición de Df destacan el método de conteo de cajas, método de varianza y métodos espectrales [36]–[38]. Por lo tanto, para este estudio se planteó el uso del conteo de cajas, el cual presentan compatibilidad automática y simpleza del cálculo. Este método, plantea el uso de imágenes con dimensiones $I_{M \times M}$, donde se contempla la anchura (x) y longitud de la celda (y), siendo la coordenada z representada por el nivel o intensidad de gris. Cada cuadrícula presenta un dimensionamiento $S \times S$, constituida por los ejes X y Y, donde S es un valor entero y cuyo rango está compuesto por $S_{\min} = 2$ y $S_{\max} = M/2$. De la misma forma se contempla una escala r obtenida de S/M y donde n_r representa el número total de cuadrículas $S \times S \times H$. Siendo H estimando por:

$$H = \frac{SG}{M} \quad (3)$$

Donde, G representa el nivel de grises, constituido por su valor mínimo (i) (g_{\min}) y valor máximo (j) (g_{\max}). Por lo tanto, para calcular el valor de n_r es necesaria la ecuación 4.

$$n_r(i, j) = \left[\frac{g_{max}}{h} \right] - \left[\frac{g_{min}}{h} \right] + 1 \quad (4)$$

Por otra parte, para estimar el número total de casillas (N_r) requeridas para cubrir la imagen, a una escala r , se emplea la ecuación 5.

$$N_r = \sum_{i,j} n_r(i, j) \quad (5)$$

Posterior a obtener N_r , se realiza una regresión lineal con mínimos cuadrado de X puntos (x_i, y_i). Estos valores son utilizados para ajustar ($\log(1/r), \log(N_r)$), generándose una recta cuya ecuación está representada por $y = px + q$. Siendo, p la pendiente de la recta y q la intersección con y . Por lo tanto, para la estimación de su error al cuadrado (E), a partir de la recta generada obtenemos:

$$E = \sum_{i=1}^X (y_i - px_i - q)^2 \quad (6)$$

Mientras que para calcular el error estimado para los puntos de $i=1$ a X , de la línea $y=px+q$, aplicando regresión lineal de mínimos cuadrados es:

$$DE = \frac{1}{X} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^X (px_i + q - y_i)^2}{1 + p^2}} \quad (7)$$

Obteniendo como resultado la ecuación (8).

$$\log N_r = p \log\left(\frac{1}{r}\right) + q \quad (8)$$

Siendo, p de la ecuación (8) la Dimensión fractal de la imagen [36].

Por lo tanto, para su medición se utilizó el software FraCLAC complemento de ImageJ (Java) aplicando el método "Box counting", para las imágenes bidimensional (.tiff) del catalizador ($\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$). Para este análisis se consideraron imágenes de MEB del catalizador a tres escalas (milimétrica, micrométrica y nanométrica) y las deposiciones del catalizador mediante la técnica LbL. Finalmente, en función de la escala longitudinal fueron graficadas cada una de las dimensiones fractales con su respectivo error.

2.5 Punto de cero carga

Con el propósito de conocer el punto isoeléctrico del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ se determinó su potencial zeta (PZ) en función del pH. Para esto se utilizó el equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical). Previo a la medición, 0.02 g del catalizador fue mezclado en 100 mL de agua desionizada. Consecutivamente su pH se ajustó a 3 o 9 aplicando 0.1 mol/L de ácido clorhídrico y 0.1 mol/L de hidróxido de potasio. Posteriormente se sonicó la suspensión del catalizador por 5 minutos y fue medida por el equipo de PZ.

2.6 Caracterización de lámpara de luz visible

Con el propósito de medir el espectro de emisión de la lámpara LED 50 W, esta fue estudiada mediante un espectrómetro de luz, el cual muestra la relación entre la intensidad relativa y la longitud de onda en nm.

2.7 Fotocatálisis en solución

La actividad fotocatalítica de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ fue evaluada mediante la degradación de BFA y RhB en una solución acuosa, bajo irradiación con luz visible. Los ensayos de fotocatálisis fueron realizados en un fotorreactor equipado con una lámpara (50 W) (Figura 1). La degradación de BFA fue realizada a concentraciones de 1g/L del catalizador en una solución 50 mL de BFA (20 mg/L) con agitación constante. Mientras que para la degradación de RhB, se mantuvieron las mismas concentraciones del catalizador variando la concentración de RhB a 10 mg/L. Previo a los ensayos con luz, se mantuvo la suspensión a agitación constante por una hora a oscuras, para alcanza el equilibrio de absorción-desorción. Posteriormente se irradió la suspensión con luz visible y se extrajo 4 mL cada 20 minutos por 3 horas. Consecuentemente la concentración de Bisfenol A y Rodamina B, fue determinada por espectroscopia UV-Vis (Shimadzu, UV-1280) en 276 nm y 554 nm respectivamente. De la misma forma, se comparó la eficiencia catalítica de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ con TiO_2 (1 g/L) y se analizó el efecto de la fotólisis en la degradación (sin catalizador). Estos ensayos se los realizó ante las mismas condiciones de tiempo, irradiación, extracción y análisis de muestras mencionados anteriormente.

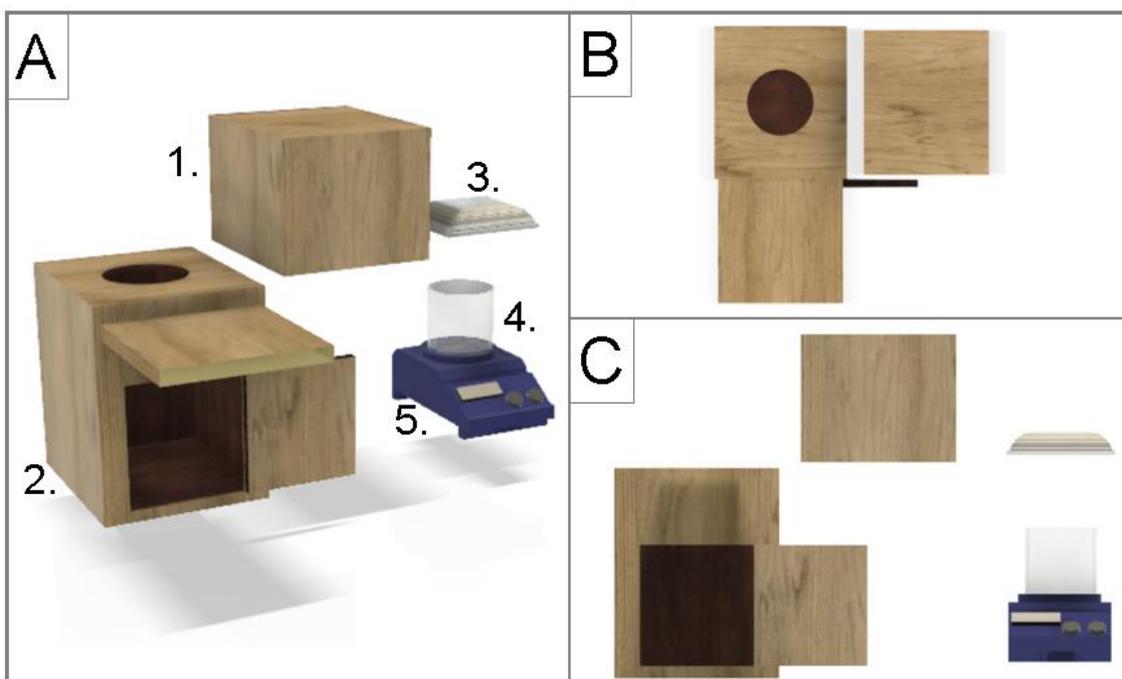


Figura 1. Fotoreactor empleado para la degradación de BFA y RhB. (A) Fotoreactor [1. Cubierta de la lampara LED; 2. Contenedor; 3. Lampara LED; 4. Recipiente de 500 mL; 5. Plancha/Agitador magnético]. (B) Vista de planta del fotoreactor. (C) Vista frontal del fotoreactor.

2.8 Deposición capa por capa (LbL: layer by layer, por sus siglas en inglés)

El proceso de deposición LBL del catalizador está conformado por dos pasos. El primero consiste, en modificar la carga de los sustratos mediante polielectrolitos y el segundo en sumergir el sustrato en la suspensión del catalizador con agua desionizada.

Para la deposición en vidrio se consideró el uso de dos sistemas de polielectrolitos [PDADMAC/PAA] y [PAH/PSS]. Inicialmente el depósito LbL se realizó en un portaobjetos de vidrio (76 x 26 mm) el cual fue limpiado con una solución de ácido clorhídrico y acetona. Posteriormente, el sustrato fue sumergido en una solución 3:1 de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno por 12 horas. Los sustratos limpiados, fueron sumergidos en polielectrolitos de manera alternada entre la solución aniónica [PDADMAC y PAH] y catiónica [PAA y PSS] a una concentración de 0.02 M. Considerando que cada deposición está conformada por 4 bicapas y cada bicapa contiene un poli electrolito aniónico y uno catiónico. Para este sustrato se presenta una deposición. Consecutivamente, los soportes fueron enjuagados con agua des-ionizada y secados a flujos de aire suaves. Finalmente, el sustrato con los polielectrolitos fue sumergidos en 300 mg/L del catalizador, el cual anteriormente fue sonicado y ajustado su pH al de valor de la capa terminal de los polielectrolitos (PAA y PSS).

Después de sumergir los portaobjetos por 30 minutos, fueron secados a temperatura ambiente.

Por otra parte, para el depósito sobre membranas cerámicas, fue aplicado el sistema [PDADMAC/PAA]. Para la limpieza de la membrana, se aplicó una solución de 20 g/L de NaOH a 80 °C por 30 minutos y 5 mL/L de HNO₃ por 15 minutos. Posteriormente, fue modificada la carga de la membrana cerámica mediante los polielectrolitos. De la misma forma que en el depósito en vidrio, para obtener una capa depositada se generaron 4 bicapas con las soluciones aniónicas y catiónicas. Siendo depositadas cinco capas. Posteriormente, se sumergió al sustrato en la solución con el catalizador Bi₇O₉I₃. Siendo el pH de PAA ajustado al punto de cero carga del catalizador (pH= 5.5). Durante el depósito, solo el lado de permeado de la membrana fue expuesta a los polielectrolitos y al catalizador. Finalmente, las membranas cerámicas con el catalizador depositado fueron térmicamente tratadas a 500 °C por 45 minutos.

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización estructural

El análisis de DRX fue realizado para estudiar la estructura del cristal de las muestras. Considerando que las muestras sintetizadas presentaron coloraciones distintas (S1: naranjas y S2: amarillas) debido a su secado, fueron analizadas por separado. Los patrones de difracción de las muestras Bi₇O₉I₃ anaranjadas y amarillentas mostrados en la Figura 2 revelan que ambos tipos de partículas son idénticas. En el rango de 5-60 del ángulo 2θ, el patrón difractivo de las muestras es bastante similar de la estructura tetragonal de BiOI reportado en Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) en la tarjeta No. 73-2062. Los picos son posicionados en 2θ = 28.7, 31.5, 36.8, 45.2, 49.2 y 54.6. Todos los picos de difracción se enlazan exactamente con aquellos de Bi₇O₉I₃[39] y no se observaron picos adicionales, lo cual indica que las muestras preparadas estuvieron puras. La fuerte intensidad de los picos sugiere que las partículas obtenidas están altamente cristalizadas.

De la misma forma, para estimar el tamaño medio del cristal medio, fue usada la ecuación de Debye-Scherrer (1). Obteniendo como resultado un tamaño promedio del cristal para S1 de 8.7 nm y para S2 de 8.2 nm.

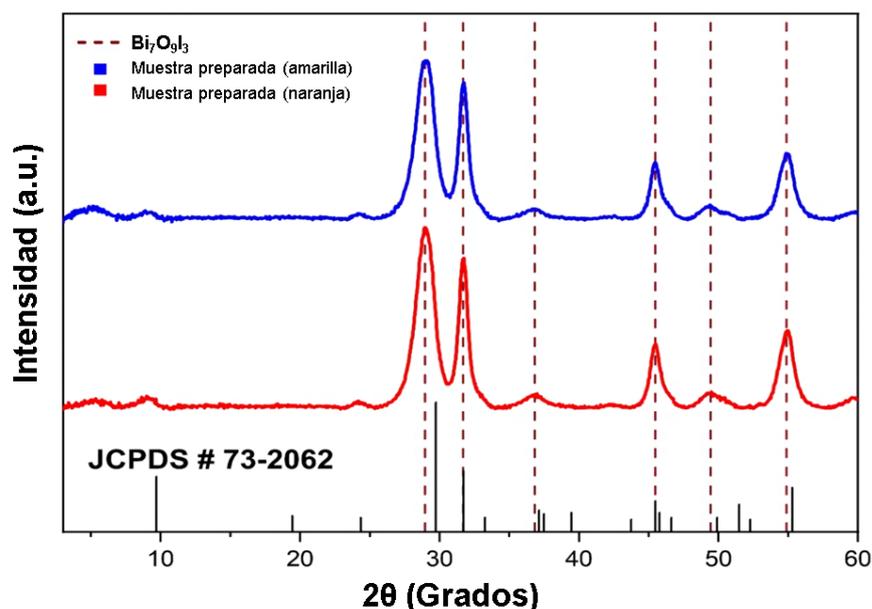


Figura 2. Patrones de DRX de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ (S1=naranja; S2=amarillo). (-) Barras de color negro representan los patrones de BiOI reportado en PDF JCPDS #73-2062. (--) Líneas entrecortadas corresponden a los picos característicos de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.

3.2 Caracterización morfológica

Las imágenes de MEB de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ (Figura 3A-C), muestran la formación de tres tipos de estructuras: micro-rectángulos formados con numerosas nano-hojas en su superficie, micro esferas constituidas por nano-hojas y micro-platos hexagonales. Todas estas muestras de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, presentan una estructura micro/nano jerárquica. De la misma forma, se presentan diferencias estructurales entre los dos tipos de coloraciones del catalizador: anaranjado (Figura 3A) y amarillas (Figuras 3B). Las micro-partículas de tonalidad naranja presentan una forma micro-rectangular con longitudes de entre 4-20 μm , mientras las amarillas, una longitud de entre 10-16 μm . Adicionalmente, las nano-hojas ubicadas en la superficie del catalizador presentan longitudes de 60 nm aproximadamente. Mientras que las nano-hojas del catalizador anaranjado, muestran longitudes de entre 250 a 400 nm. Por otra parte, su grosor es cientos de nm.

Las estructuras esféricas jerárquicas del catalizador en las muestras naranjas tienen diámetros entre 2.7 a 3.5 μm y están formadas por nano-hojas de entre 140 a 190 nm de longitud. Por otra parte, las muestras de color amarillo presentan una mayor cantidad de estructuras esféricas obtenidas junto con los platos hexagonales, mostrándose diámetros entre 2.9-10 μm y compuestas de nanohojas de entre 0.8 a 2.2 μm de longitud. Ambas

estructuras (micro-rectángulos y esferas con estructura semejante a flores) pueden ser atribuidos a la inhibición de la cara de cristal [40] durante el proceso de disolución-re cristalización conocido como Ostwald Ripening [41]. Mientras tanto, los platos hexagonales (Figura 3C) muestran longitudes entre 7-9 μm de longitud y constituidas por nanoplatos de 90 nm con un grosor aproximado de 140 nm. Estas estructuras fueron obtenidas solo en las partículas amarillas. Por otra parte, mediante MET (Figura 3D-F) se observa y se comprueba que el catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ está compuesto por nanoestructuras en forma de hojas, adoptando una conformación jerárquica.

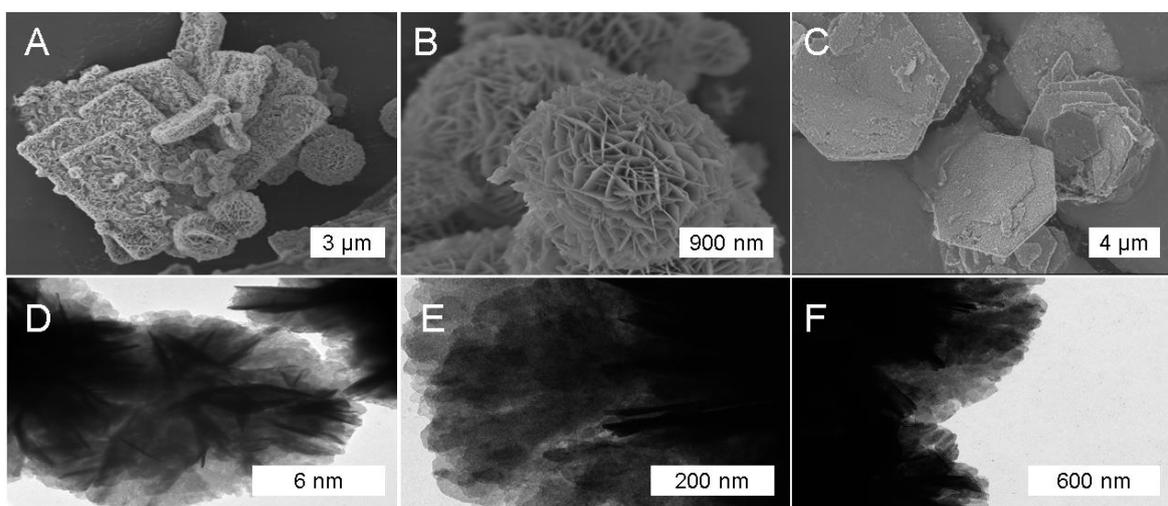


Figura 3. Imágenes MEB y MET del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ (A) micro-rectángulos. (B) micro esferas constituidas por nano-hojas (C) estructura de hexagonales (D-F) Imágenes de MET.

3.3 Actividad fotocatalítica

Los experimentos de degradación fotocatalítica con el catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ emplearon una lámpara de LED (luz visible) ante BFA Y RhB. Para esto, se generó una suspensión acuosa entre el catalizador y los contaminantes modelo. Posteriormente, con el propósito de observar los efectos de absorción en la degradación, a la suspensión se la dejó a oscuras por una hora, hasta alcanzar su equilibrio de absorción-desorción. Seguidamente, la suspensión fue irradiada por tres horas con una lámpara LED, para evaluar si presenta o no actividad fotocatalítica ante luz visible. Por otra parte, mediante el experimento de fotólisis (sin catalizador) (Figura 4 y 5) se demostró que sus efectos de degradación son deficientes, por lo tanto, RhB resulta ser estable ante luz visible y a oscuras.

En el caso de la degradación de RhB, el porcentaje de degradación empleando $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ alcanza el 85% a las 3h de ser irradiada con luz visible (452 nm) (Figura 4). Para comparación TiO_2 fue empleado como catalizador mostrando una degradación pobre ante RhB, lo cual es atribuido a baja capacidad de absorción de luz visible, su baja transferencia de electrones y alta recombinación de electrones/hueco fotogenerados [40]. En adición, la absorción presentó un rol importante en la disminución de concentración de RhB. Cuando $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ fue usado como catalizador, el porcentaje de absorción se encontró al 60%, mientras que TiO_2 no muestra efectos de absorción. Por consiguiente, ante la presencia de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ la disminución en la concentración de RhB se debe efectos de absorción en condiciones de oscuridad.

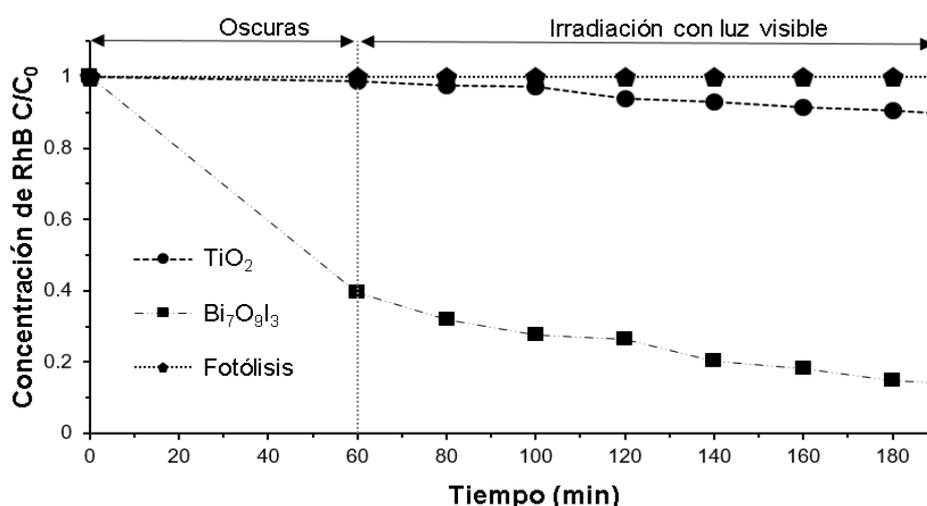


Figura 4. Degradación fotocatalítica de RhB ante los catalizadores TiO_2 y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y evaluación de la fotólisis.

En el caso de BPA, el porcentaje de degradación con $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ fue del 93% después de 3 h de iluminación LED (Figura 5), ligeramente menor a lo reportado por el equipo de Xiao y Hao (90% en 120 min) [42] usando como fuente de luz una lámpara de Xenon 1000 W (420 nm). Por otro lado, cuando TiO_2 se usó como catalizador, se observó una eficiencia fotocatalítica bastante pobre, alcanzado un 24% de degradación de BPA. Como se mencionó anteriormente, la menor eficiencia de TiO_2 bajo irradiación visible se atribuye a sus propiedades ópticas. En adición, a diferencia de la degradación de RhB no se observaron efectos de adsorción, esto se puede deber a que la molécula de BFA es apolar y la de RhB polar con grupos aniónicos y catiónicos. No obstante, es necesario desarrollar una experimentación más exhaustiva donde se logre definir la dosis óptima del catalizador,

concentración del contaminante (disminución de actividad fotocatalítica ante una excesiva carga de contaminante) y efectos del pH de la suspensión para definir la migración de cargas fotoconductoras.

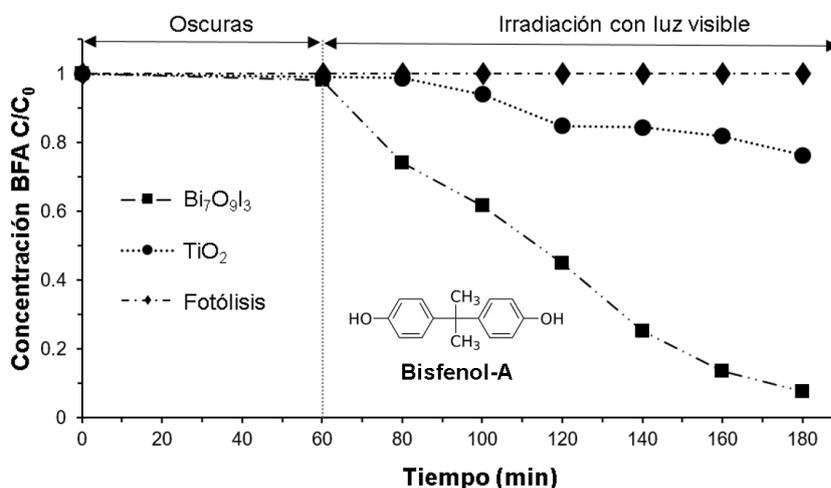


Figura 5. Degradación fotocatalítica de BFA con Bi₇O₉l₃, TiO₂ y efectos de la fotólisis en la degradación.

3.4 Efectos de potencial Z en la degradación de RhB

Para entender como la carga de la superficie del catalizador afecta la degradación fotocatalítica, el punto de cero cargas (PZC) fue determinado a partir de variaciones de pH mediante el equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical). Obteniéndose un pH de 7,10 para el catalizador Bi₇O₉l₃ (Figura 6). Por consiguiente, a pH menores que el PZC la superficie del catalizador estará cargado positivamente y a valores de pH mayores del PZC la superficie del catalizador estará cargado negativamente. RhB en pH neutral (pH = 7) se comporta como una zwitterion, es decir tendrá una carga positiva por el grupo amino y una carga negativa por el grupo carboxílico desprotonado. Así, el mecanismo de degradación de RhB sobre Bi₇O₉l₃ estará regido por el modo de absorción. En valores bajo el pH del PZC las partículas de Bi₇O₉l₃ tendrán una carga positiva, lo cual permitirá a las moléculas de RhB ser adsorbidas sobre la superficie del catalizador por coordinación del grupo carboxílico desprotonado y los grupos hidroxilo presente sobre la superficie del catalizador. Así, la degradación de RhB será por clivaje directo, tal como es mostrado en la Figura 7, en la cual no se observaron picos de absorción característicos del mecanismo de desmetilación (475 a ~510 nm)[43]. Además, este modo de adsorción permitirá que un porcentaje mayor de moléculas de RhB sean adsorbidas sobre la superficie del catalizador, resultando en un incremento de la degradación fotocatalica (Figura 4).

Los efectos de absorción no son mencionados por el grupo de Huang [44] en la degradación de RhB, después de mantener la suspensión del catalizador con el contaminante por 8h en condiciones de oscuridad. El grupo de Huang realizó los experimentos de degradación con microesferas jerárquicas de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$. Esto nos muestra la importancia de la absorción en la degradación de tintes, por parte de las micro/nano partículas de bismuto.

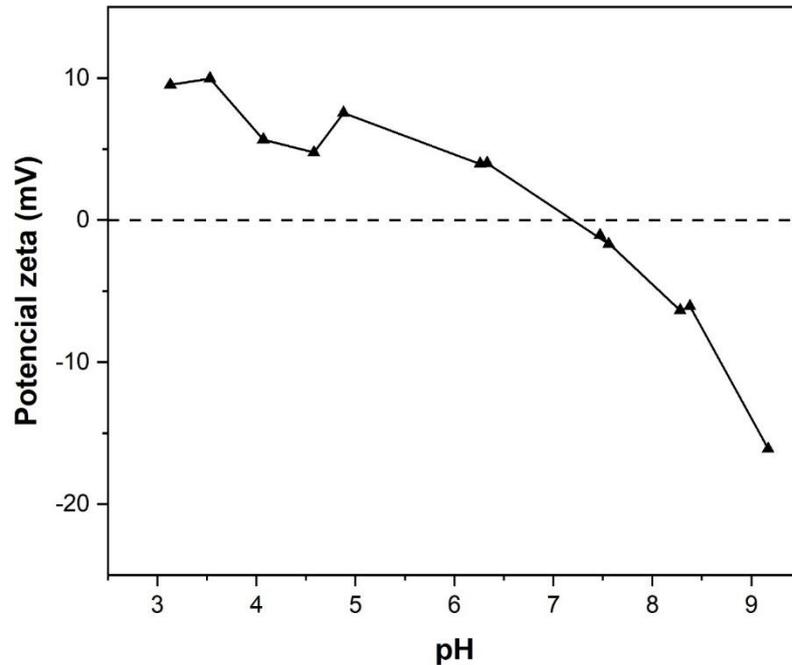


Figura 6. Potencial Zeta del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$

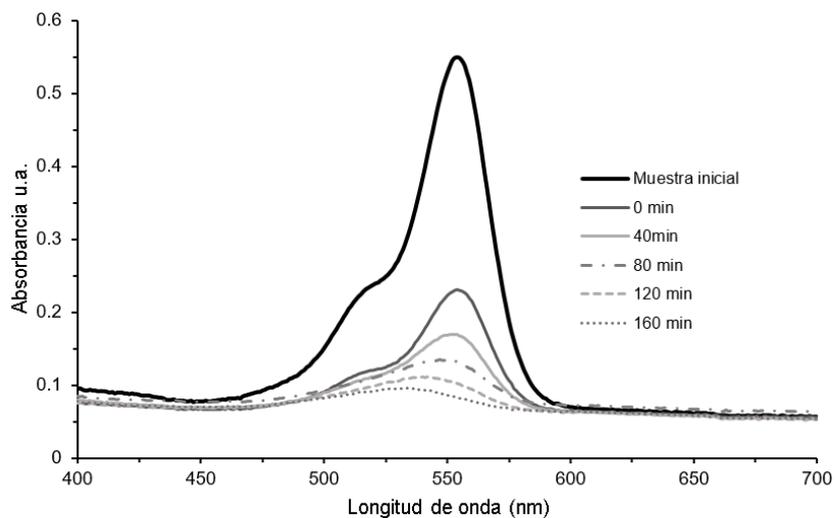


Figura 7. Espectro Uv-vis temporal de RhB ante $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y luz visible.

3.5 Cinéticas de degradación

Las cinéticas de reacción de RhB y BPA fueron obtenidas ajustando los datos experimentales con el modelo de cinética de pseudo primer orden, expresado por la ecuación:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} * t \quad (9)$$

Donde k_{app} es una constante de la tasa (min^{-1}), t es el tiempo de reacción, C_0 y C_t son las concentraciones (mg/L) de RhB y BPA en el tiempo 0 y tiempo t respectivamente. La relación lineal entre $\ln(C_0/C_t)$ vs el tiempo de irradiación (Figura 8 y 9) demostró que la degradación fotocatalítica de RhB y BPA siguió la cinética de pseudo primer orden con coeficientes de regresión (R^2) > 0.9024 . Las constantes de la tasa de degradación obtenidas empleando $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ son resumidas en la Tabla 1. En el caso de la degradación de BPA por $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ la constante de tasa calculada fue 0.0206 min^{-1} . Así, los resultados muestran que, en pH neutral, $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ alcanza la tasa de reacción más alta de degradación de BPA. En el caso de la degradación de RhB, la constante de tasa calculada para $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ fue de 0.0083 min^{-1} . Estos resultados muestran, que el catalizador tiene una alta eficiencia para degradar tintes y otros compuestos orgánicos bajo irradiación LED.

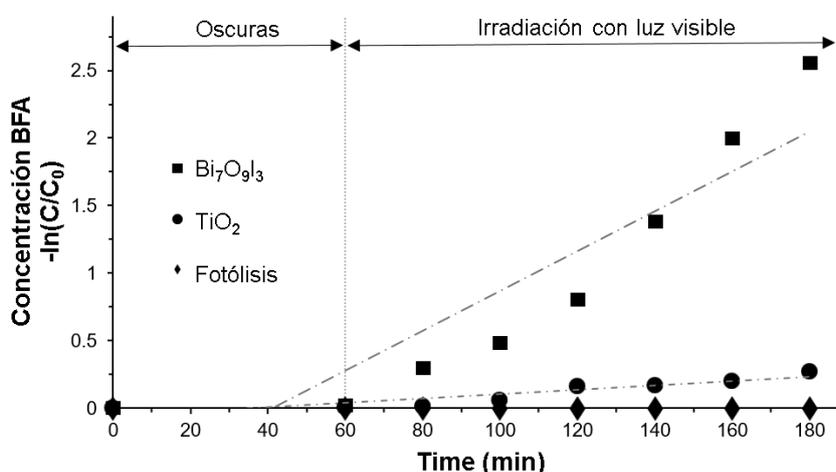


Figura 8. Transformación lineal $\ln(C_0/C) = f(t)$ de la curva de cinética de la degradación de Bisfenol- A ante TiO_2 y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.

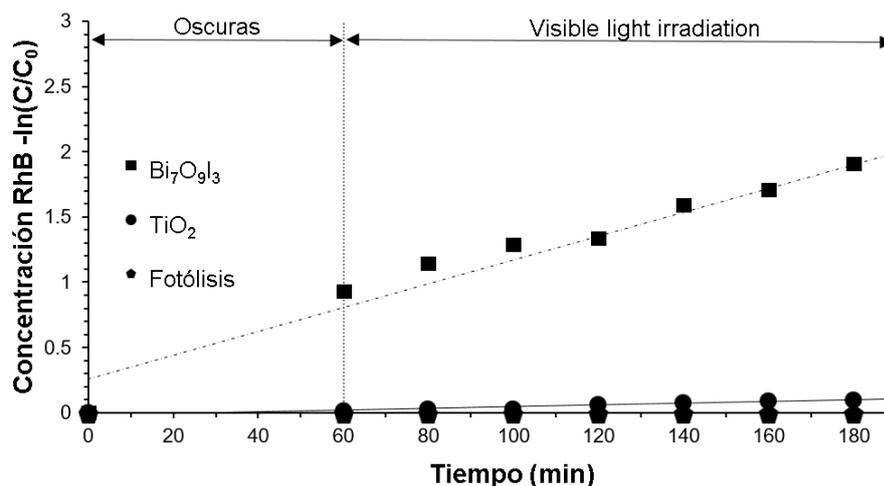


Figura 9. Transformada lineal $\ln(C_0/C) = f(t)$ de la curva de cinética de degradación de Rodamina-B ante TiO_2 y $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$.

Tabla 1. Constante de pseudo primer orden de la foto-descomposición de BPA y Rh-B

Catalizador	BPA		RhB	
	K (min^{-1})	R square	K(min^{-1})	R square
$\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$	0.0206	0.9024	0.0083	0.9396

3.6 Efecto de la fuente de luz sobre la actividad fotocatalítica

Los catalizadores BiOX , muestran relevancia dentro del área de degradación fotocatalítica. Esto se debe a su banda de vacío (band gap: 1.91-3.54 eV) la cual le permite ser activo ante luz visible. Sin embargo, los $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{I}_z$ (1.9-3.1 eV) a diferencia de $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$ (2.07-3.54 eV) y $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{Br}_z$ (2.22- 2.76 eV) muestran bandas de vacío inferiores convirtiéndose en motivación de estudio dentro del área de degradación fotocatalítica ante luz visible [24]. Por lo tanto, la fuente de luz juega un rol importante en el control de la actividad fotocatalítica de un semiconductor.

Una comparación de las eficiencias fotocatalíticas reportadas de micro/nano estructuras de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ para la degradación de RhB y BPA con varias fuentes de luz son mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Estado del arte de la degradación de RhB y BFA ante $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ activado ante luz visible

Síntesis	Morfología	Banda de vacío	% Degradación	Tiempo (h)	Tipo de irradiación
Bisfenol A					
Síntesis asistida por microondas	Micro hojas ensambladas con nanohojas	2.24	99	1	Lampara 1000 W Xe ^a [42]
Hidrotermal	NA	2.25	99	2	Lámpara 1000 Xe ^b [45]
Metodo acuoso dependiente del pH	Estructura como flores ensambladas con nanohojas delgadas y dobladas	2.08	95	6	Lampara 500 W yodo tungsteno ^c [46]
Síntesis asistida por microondas	Nanohojas con nano barillas	2.24	99	0.5	Lámpara de 500 W Xenon [47]
Rodamina B					
Alcoholotermal	Micro-esferas ensambladas por nanohojas dobladas	2.06	85	0.25	Lámpara 500 W Xe ^c [44]
Metodo acuoso dependiente del pH	Estructuras como flores ensambladas por nanohojas delgadas y dobladas	2.08	98	4	Lampara 500 W yodo tungsteno ^c [46]

^a. Sin filtro. ^b. Equipado con filtro de 420 nm. ^c. Equipado con filtro de 400 nm.

Como se observa, los porcentajes de degradación de RhB y BPA por Bi₇O₉I₃ bajo irradiación LED reportados en este trabajo son ligeramente menores comparado a otros trabajos en los cuales se ha usado lámparas de Xenon como la fuente de luz. La ligera disminución de la actividad fotocatalítica, podría ser debido a que la lámpara LED usada en este trabajo, la

cual posee un espectro de irradiación de alrededor de 450-650 nm (Figura 10), con una intensidad máxima en 550 nm, mientras que las lámparas de Xenon tienen un espectro de irradiación continua desde la región UV al infrarrojo, con una intensidad máxima en la región visible alrededor de 450-500 nm (<https://www.ushio.co.jp/en/products/1017.html>). Por consiguiente, debido a que $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ tienen potenciales de energía de la banda de valencia alrededor de 2.44 eV ($\lambda = 509 \text{ nm}$) [48], su capacidad de absorber una mayor cantidad de fotones se verá ligeramente disminuido, resultando en una menor producción de los electrones/huecos fotogenerados y ligera reducción de la actividad fotocatalítica. No obstante, los resultados indican que las lámparas LED podrían ser eficientemente utilizadas como fuente de radiación de luz visible en procesos de tratamiento de agua mediante fotocatalisis.

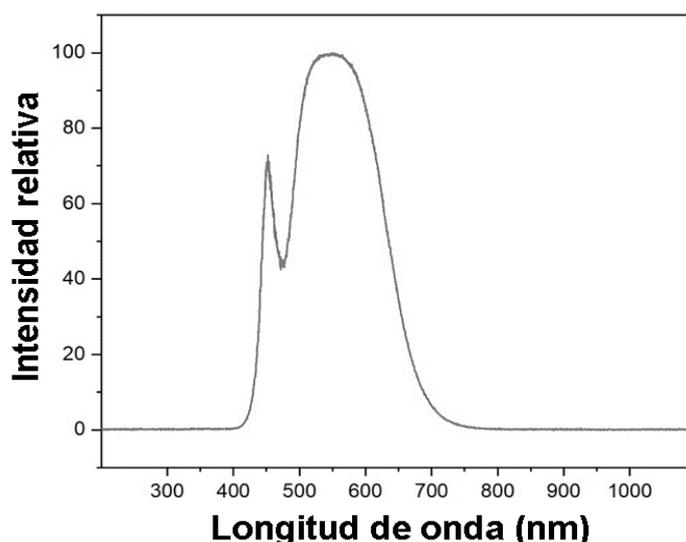


Figura 10. Espectro de emisión de la lámpara LED

3.7 Deposición del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ sobre sustratos

La deposición de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ (Figura 10 A y C) y TiO_2 (Figura 11 B y D) sobre vidrio mediante la técnica LbL, fue evaluada mediante dos sistemas [PDADMAC/PAA] (P1) y [PAH/PSS] (P2). Los sustratos de vidrio después del depósito de una capa del fotocatalizador, fueron fotografiados mediante el microscopio Eclipse Ni-E (Nikon). En los resultados obtenidos se observa que existe un mayor recubrimiento homogéneo con el catalizador TiO_2 . Mientras que para $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, existe una gran cantidad de aglomerados, que prevalece en los dos sistemas. Mediante ImageJ se calculó el área de las partículas depositadas y su frecuencia

(Figura 15). Obteniéndose como resultado un área media para P1 y P2 con $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ (Figura 11 A, C) de $46.33 \mu\text{m}^2$ y $2.06 \mu\text{m}^2$ respectivamente. Mientras que para P1 y P2 con TiO_2 (Figura 11 B, D) se obtuvo 36 y $31 \mu\text{m}^2$ respectivamente. En base a los resultados obtenidos, se demuestra que el uso de los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] permiten que una mayor área del sustrato sea recubierta con el fotocatalizador. Por lo tanto, esto permitirá que haya una mayor área de exposición para llevar a cabo las reacciones de degradación fotocatalítica.

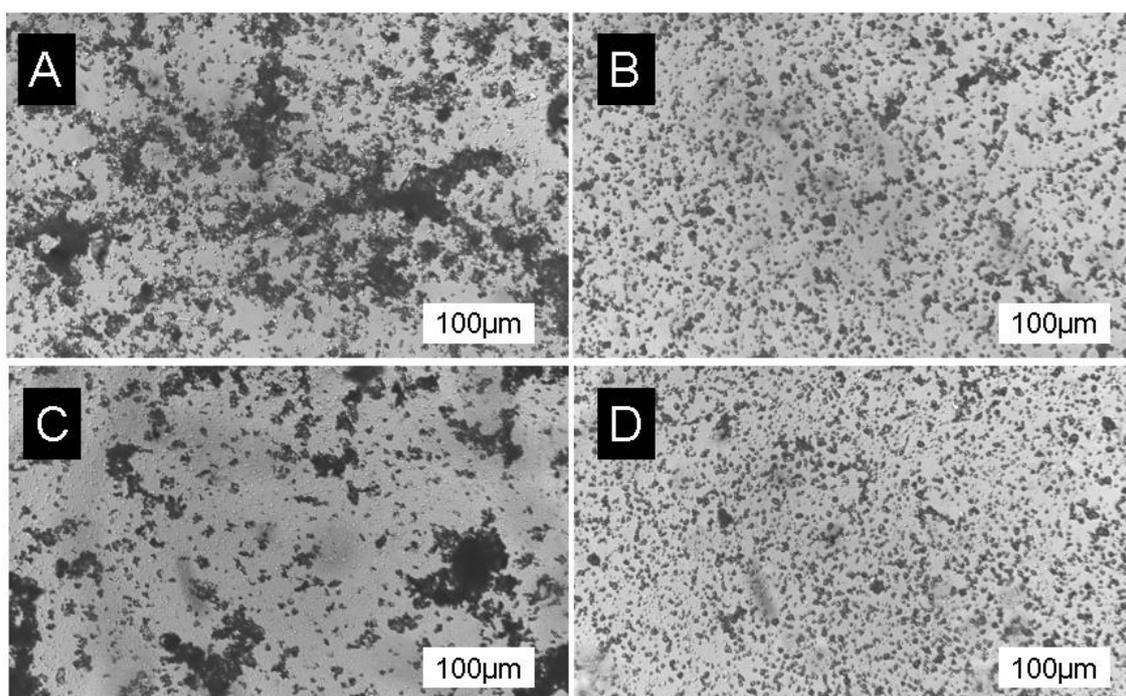


Figura 11. Microfotografías óptica con técnica DIC 100x inmerso en aceite. Deposición de 1 capa de los catalizadores $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ y TiO_2 sobre vidrio mediante la técnica LbL con diferentes tipos de polielectrolitos. (A) [PDADMAC/PAA]₄ $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$; (B) [PDADMAC/PAA]₄ TiO_2 ; (C) [PAH/PSS]₄ $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$; (D) [PAH/PSS]₄ TiO_2 .

Considerando los resultados obtenidos en los depósitos en vidrio, se empleó los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] y se ajustó el pH de la solución de PAA a 7, siendo este el punto con carga cero del catalizador (Figura 6) para el depósito del fotocatalizador en membranas cerámicas (Figura 12). Los resultados obtenidos nos muestran que la deposición tanto en membranas como en vidrio no es homogénea como en TiO_2 , esto se debe al tamaño de la partícula del catalizador. Sin embargo, se generan aglomerados de gran área. No obstante, estos resultados muestran que el fotocatalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ pueden ser eficientemente depositado sobre diferentes sustratos mediante la técnica LbL. Brindando la posibilidad de en estudios futuros evaluar estas membranas fotocatalíticas

como herramienta potencial en la remoción y degradación de contaminantes e inactivación de organismos patógenos presentes en el agua.

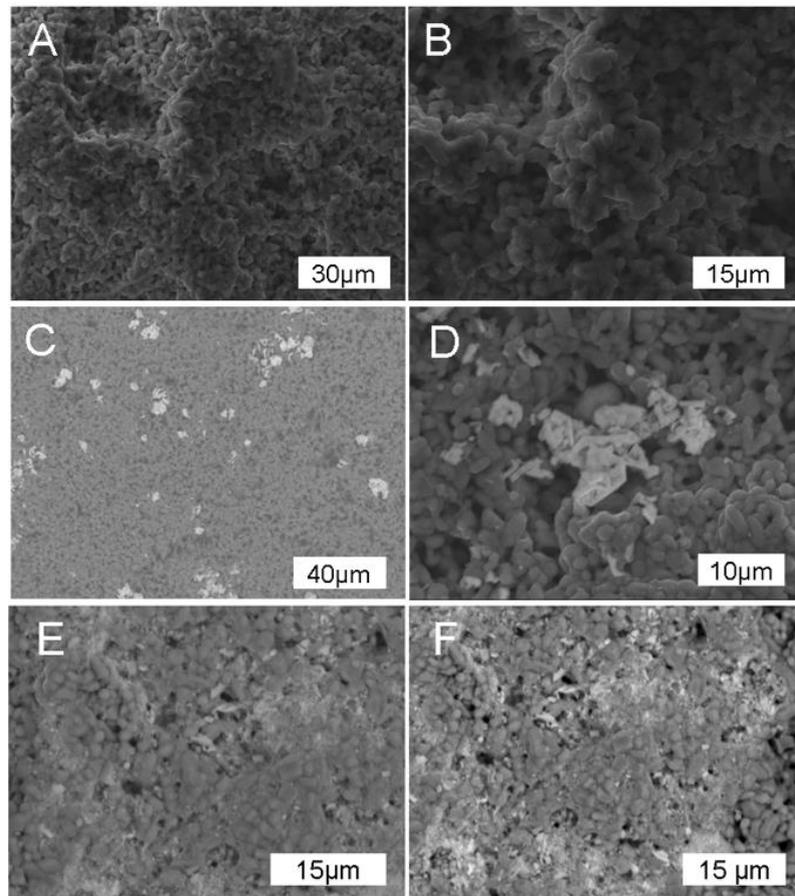


Figura 12. Imágenes MEB de membranas cerámicas sin recubrimiento (A,B); Membranas depositadas con cinco capas de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{l}_3$ mediante la técnica LbL con los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] (C,D); Membranas depositadas con cinco capas de TiO_2 mediante la técnica LbL con los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] (E,F)

3.8 Fractales

En los últimos años se ha demostrado que las nano-partículas y sus agregados pueden ser caracterizados estructuralmente mediante fractales[49]–[51]. Siendo los agregados un componente clave en la absorción y dispersión de luz. Es decir este componente estructural presenta una relación con la producción de especies reactivas de oxígeno. Por tal razón, este estudio analiza tanto la deposición de las micro/nano partículas sobre sustrato, como la estructura del catalizador a micro y nano escala. Las imágenes utilizadas, fueron de MEB para el estudio de su estructura y de microscopía óptica para el análisis de su deposición en vidrio. Las imágenes resultantes fueron tratadas por Image J y posteriormente calculada su dimensión fractal mediante FraLac. Para un análisis más exhaustivo de la estructura y

deposición del catalizador BiOX, se seleccionó tres segmentos de cada imagen y a cada una se calculó su dimensión fractal. Posteriormente, de acuerdo a la escala longitudinal de cada segmento analizado se generó una gráfica con su respectivo valor de Df y error.

En los resultados obtenidos en cuanto a la estructura del catalizador se presentan valores de Df entre 1.759 ± 0.08 a 1.883 ± 0.06 . Estos resultados nos muestran que el catalizador presenta un crecimiento de agregación limitada por difusión (ALD), el cual presenta un rango de entre 1.70 a ~ 2.5 de Df [52], [53]. De la misma forma se logra identificar, que las imágenes a micro-escala (Figuras 13 C-D) presenta valores >1.80 de Df. Mientras que las imágenes a nano escala (13 A-B) presentan valores < 1.80 . De acuerdo a Abdellatif y colaboradores [51] tras analizar la dimensión fractal de agregación en nano-partículas de oro, demostró que existe una relación directa entre la densidad y dimensión fractal, obteniendo valores de Df entre 1.56 ± 0.01 a 1.88 ± 0.001 . Por lo tanto, se puede considerar que existen mayor densidad estructural (gran cantidad de estructuras en espacios reducidos) a escala micrométrica que a nano-métrica.

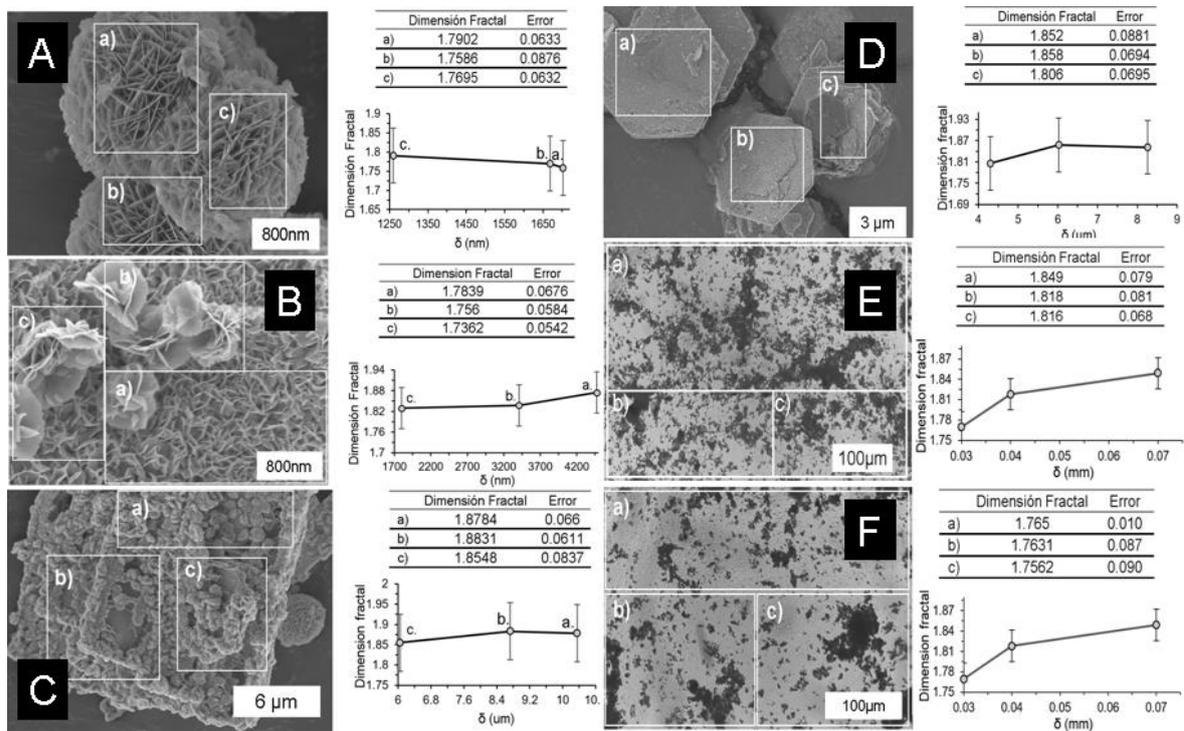


Figura 13. Análisis estructural de los tres tipos de formaciones del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ mediante fractales.

(A-B) Embanblaje de nanhojas semajante a una flor.; (C) microrectangulos ; (D) micro-hexágonos; (E) Depósito del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ sobre vidrio mediante los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] y (F) [PAH/PSS].

Los procesos fotocatalíticos dependen del catalizador y el nivel de producción de especies reactivas de oxígeno (ERO) [25], [27], [28]. Por lo tanto, una mayor área de exposición conllevaría a un incremento en la producción de ERO. Este estudio analiza la relación presente entre Df y el área de las partículas depositadas del catalizador $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ mediante el ensamblaje LbL (Figura 13E-F). Los resultados obtenidos muestran valores de Df entre 1.765 ± 0.01 a 1.849 ± 0.079 . De la misma forma, que en el apartado anterior, los valores de Df muestran estructuras de crecimiento por ALD. Tras analizar el área y la cantidad de partículas depositadas (Figura 14), se observa que bajo los polielectrolitos [PAH/PSS] la frecuencia de partículas con áreas $<1 \mu\text{m}^2$ es mayor que el resto de deposiciones. Lo que conlleva a obtener un área media de $2.016 \mu\text{m}^2$ y un valor mínimo de $0.05 \mu\text{m}^2$. De igual forma, su Df muestra valores entre: 1.756 ± 0.09 a 1.765 ± 0.01 .

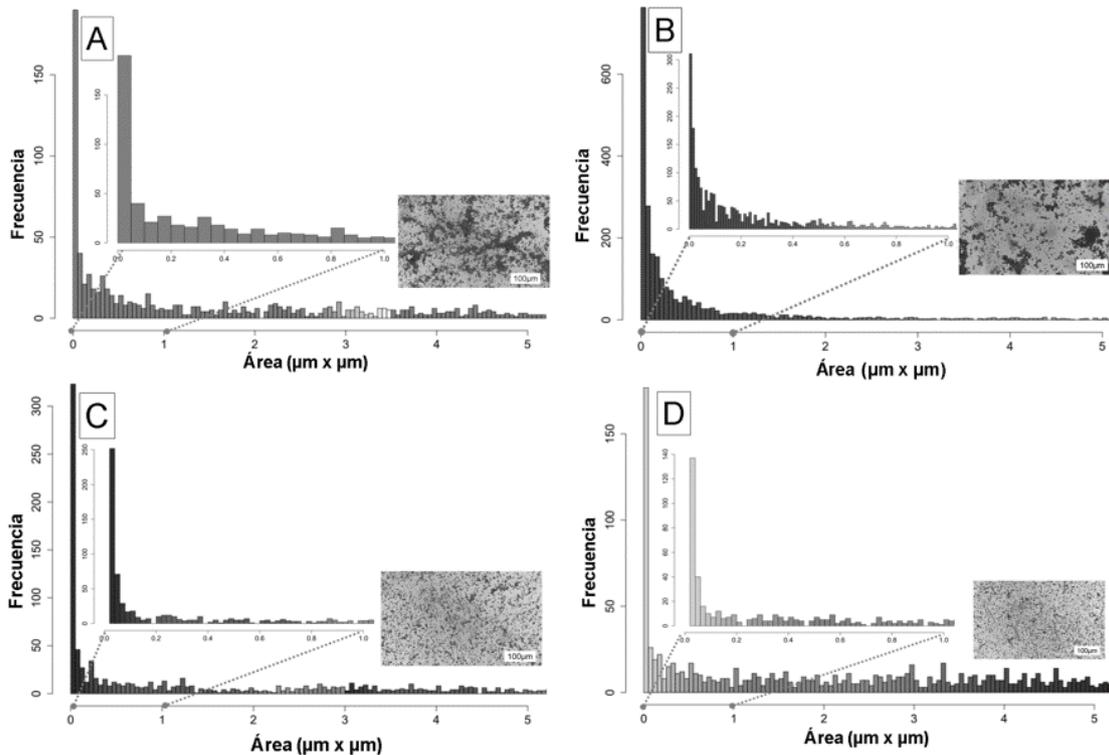


Figura 14. Frecuencia del área de las nanopartículas depositadas en vidrio. (A) Deposición de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ mediante los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] (B) Deposición de $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ mediante los polielectrolitos [PAH/PSS] (C) Deposición de TiO_2 mediante los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] (D) Deposición de TiO_2 mediante los polielectrolitos [PAH/PSS].

Con respecto al depósito con [PDADMAC/PAA], el área media de las partículas incrementa obteniéndose $46.33 \mu\text{m}^2$ con valores mínimos de $0.022 \mu\text{m}^2$ y Df entre 1.816 ± 0.068 a

1.849±0.079. En comparación con los depósitos de TiO₂ el área media de las partículas se encuentra entre 31 a 36 μm² para [PAH/PSS] y [PDADMAC/PAA] respectivamente. Así, estos resultados muestran que usando los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] el área de las partículas depositadas incrementa y a su vez su Df. Por lo tanto, el nivel de deposición y recubrimiento se encuentra relacionado con los polielectrolitos empleados. Especulamos que el uso del sistema [PDADMAC/PAA] permitirá que las membranas recubiertas con el fotocatalizador tendrán una mayor producción de ERO, sin embargo, es necesario desarrollar más estudios para comprobar esta hipótesis. No obstante, este trabajo puede concebirse como pionero en análisis mediante fractales de estructuras BiOX y su deposición.

4. Conclusiones

En conclusión, las nanopartículas Bi₇O₉I₃ sintetizadas mediante un sistema de reflujo y baño de aceite presentaron una estructura mico/nano jerárquica con tres tipos de morfologías micro rectángulos, hexágonos y esferas. Adicionalmente, el catalizador muestra una alta eficiencia de degradación ante BFA y RhB, alcanzando un porcentaje >85% y con cinéticas de degradación pseudo lineal, bajo luz visible. En el caso de RhB destacan los efectos de absorción a oscuras. Por otra parte, el punto iso-eléctrico del catalizador fue de 7.10, lo cual permitió la deposición del catalizador ante sustratos. Con respecto al análisis fractal, se observó que el catalizador y su depósito en vidrio presentan un crecimiento de ALD. Así también, se demuestra la relación directa entre el tamaño medio de las partículas depositadas y Df. La estrategia de deposición del catalizador Bi₇O₉I₃ en membranas cerámicas mediante la técnica LbL y empleando los polielectrolitos [PDADMAC/PAA] muestra una dispersión inferior que TiO₂. Sin embargo, se destaca la generación de aglomerados lo cual representa un aumento en área de exposición y activación. Por lo tanto, estos resultados resultan viables, para el desarrollo de membranas fotocatalíticas con uso potencial en los tratamientos de agua.

5. Bibliografía

- [1] S. Y. Kimura and A. Ortega-Hernandez, "Formation mechanisms of disinfection byproducts: Recent developments," *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.*, vol. 7, pp. 61–68, 2019, doi: 10.1016/j.coesh.2018.11.002.
- [2] C. Peña-Guzmán *et al.*, "Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A

- review of the current literature," *J. Environ. Manage.*, vol. 237, no. February, pp. 408–423, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.02.100.
- [3] V. Kumar, M. Singh, K. Behera, and S. Pandey, "Ionic liquid induced removal of Rhodamine B from water," *J. Mol. Liq.*, vol. 319, p. 114195, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114195.
- [4] Q. Zhang and K. M. C. Wong, "Photophysical, ion-sensing and biological properties of rhodamine-containing transition metal complexes," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 416, no. July 2019, p. 213336, 2020, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213336.
- [5] I. Serbian, S. Hoenke, O. Kraft, and R. Csuk, "Ester and amide derivatives of rhodamine B exert cytotoxic effects on different human tumor cell lines," *Med. Chem. Res.*, 2020, doi: 10.1007/s00044-020-02591-8.
- [6] A. KwarciaK-Kozłowska, *Methods used for the removal of disinfection by-products from water*. LTD, 2020.
- [7] S. W. Krasner, "The formation and control of emerging disinfection by-products of health concern," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 367, no. 1904, pp. 4077–4095, 2009, doi: 10.1098/rsta.2009.0108.
- [8] M. J. Plewa, Y. Kargalioglu, D. VankerK, R. A. Minear, and E. D. Wagner, "Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products," *Environ. Mol. Mutagen.*, vol. 40, no. 2, pp. 134–142, 2002, doi: 10.1002/em.10092.
- [9] K. Waller, S. H. Swan, G. DeLorenze, and B. Hopkins, "Trihalomethanes in drinking water and spontaneous abortion," *Epidemiology*, vol. 9, no. 2, pp. 134–140, 1998, doi: 10.1097/00001648-199803000-00006.
- [10] M. B. Rahman, C. Cowie, T. Driscoll, R. J. Summerhayes, B. K. Armstrong, and M. S. Clements, "Colon and rectal cancer incidence and water trihalomethane concentrations in New South Wales, Australia," *BMC Cancer*, vol. 14, no. 1, pp. 1–9, 2014, doi: 10.1186/1471-2407-14-445.
- [11] C. H. Jeong *et al.*, "Occurrence and Comparative Toxicity of Haloacetaldehyde Disinfection Byproducts in Drinking Water," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 23, pp. 13749–13759, 2015, doi: 10.1021/es506358x.
- [12] F. Vilarinho, R. Sendón, A. van der Kellen, M. F. Vaz, and A. S. Silva, "Bisphenol A in food as a result of its migration from food packaging," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 91, pp. 33–65, 2019, doi: 10.1016/j.tifs.2019.06.012.
- [13] S. Deba-Rementeria, "Efectos del bisfenol A en la reproducción," 2015.
- [14] S. Salián-Mehta, T. Doshi, and G. Vanage, "Exposure of neonatal rats to the endocrine disrupter Bisphenol A affects ontogenic expression pattern of testicular steroid receptors and their coregulators," *J. Appl. Toxicol.*, vol. 34, no. 3, pp. 307–318, 2014, doi: 10.1002/jat.2882.
- [15] EFSA European Food Safety Authority, "No consumer health risk from bisphenol A exposure," *EFSA J.*, vol. 6, no. 9, p. 726, 2008, doi: 10.1002/(ISSN)1831-4732.
- [16] K. A. Hwang *et al.*, "Anticancer effect of genistein on BG-1 ovarian cancer growth induced by 17 β -estradiol or bisphenol A via the suppression of the crosstalk between estrogen receptor alpha and insulin-like growth factor-1 receptor signaling pathways," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 272, no. 3, pp. 637–646, 2013, doi: 10.1016/j.taap.2013.07.027.
- [17] J. M. Gámez *et al.*, "Low dose of bisphenol A impairs the reproductive axis of prepuberal

- male rats," *J. Physiol. Biochem.*, vol. 70, no. 1, pp. 239–246, 2014, doi: 10.1007/s13105-013-0298-8.
- [18] C. Liu *et al.*, "Exposure to bisphenol A disrupts meiotic progression during spermatogenesis in adult rats through estrogen-like activity," *Cell Death Dis.*, vol. 4, no. 6, 2013, doi: 10.1038/cddis.2013.203.
- [19] K. Pelch *et al.*, "A scoping review of the health and toxicological activity of bisphenol A (BPA) structural analogues and functional alternatives," *Toxicology*, vol. 424, 2019, doi: 10.1016/j.tox.2019.06.006.
- [20] T. E. Schafer, C. A. Lapp, C. M. Hanes, J. B. Lewis, J. C. Wataha, and G. S. Schuster, "Estrogenicity of bisphenol A and bisphenol A dimethacrylate in vitro," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 45, no. 3, pp. 192–197, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(19990605)45:3<192::AID-JBM5>3.0.CO;2-A.
- [21] A. Ziv-Gal, W. Wang, C. Zhou, and J. A. Flaws, "The effects of in utero bisphenol A exposure on reproductive capacity in several generations of mice," *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, vol. 284, no. 3, pp. 354–362, 2015, doi: 10.1016/j.taap.2015.03.003.
- [22] A. Bhatnagar and I. Anastopoulos, "Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review," *Chemosphere*, vol. 168, pp. 885–902, 2017, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.121.
- [23] K. Sharma *et al.*, "Recent advances in enhanced photocatalytic activity of bismuth oxyhalides for efficient photocatalysis of organic pollutants in water: A review," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 78, pp. 1–20, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.06.022.
- [24] X. Jin, L. Ye, H. Xie, and G. Chen, "Bismuth-rich bismuth oxyhalides for environmental and energy photocatalysis," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 349, pp. 84–101, 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2017.08.010.
- [25] J. Di, J. Xia, H. Li, S. Guo, and S. Dai, "Bismuth oxyhalide layered materials for energy and environmental applications," *Nano Energy*, vol. 41, no. August, pp. 172–192, 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.09.008.
- [26] X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, and L. Zhang, "Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) nanoplate microspheres," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 3, pp. 747–753, 2008, doi: 10.1021/jp077471t.
- [27] Z. Wang *et al.*, "Multiply structural optimized strategies for bismuth oxyhalide photocatalysis and their environmental application," *Chem. Eng. J.*, vol. 374, no. June, pp. 1025–1045, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.06.018.
- [28] R. He, S. Cao, P. Zhou, and J. Yu, "Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts," *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 7, pp. 989–1007, 2014, doi: 10.1016/s1872-2067(14)60075-9.
- [29] S. Hu *et al.*, "Formation of iodinated trihalomethanes and haloacetic acids from aromatic iodinated disinfection byproducts during chloramination," *Water Res.*, vol. 147, pp. 254–263, 2018, doi: 10.1016/j.watres.2018.09.058.
- [30] J. Li, Q. Du, and C. Sun, "An improved box-counting method for image fractal dimension estimation," *Pattern Recognit.*, vol. 42, no. 11, pp. 2460–2469, 2009, doi: 10.1016/j.patcog.2009.03.001.
- [31] V. Kanniah, P. Wu, N. Mandzy, and E. A. Grulke, "Fractal analysis as a complimentary

- technique for characterizing nanoparticle size distributions," *Powder Technol.*, vol. 226, pp. 189–198, 2012, doi: 10.1016/j.powtec.2012.04.041.
- [32] H. Aminirastabi, H. Xue, V. V. Mitić, G. Lazović, G. Ji, and D. Peng, "Novel fractal analysis of nanograin growth in BaTiO₃ thin film," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 239, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122261.
- [33] D. G. Bowers, D. McKee, C. F. Jago, and W. A. M. Nimmo-Smith, "The area-to-mass ratio and fractal dimension of marine flocs," *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, vol. 189, pp. 224–234, 2017, doi: 10.1016/j.ecss.2017.03.026.
- [34] X. Xiao and W. De Zhang, "Hierarchical Bi₇O₉I₃ micro/nano- architecture: Facile synthesis, growth mechanism, and high visible light photocatalytic performance," *RSC Adv.*, vol. 1, no. 6, pp. 1099–1105, 2011, doi: 10.1039/c1ra00323b.
- [35] G. Dobrescu, F. Papa, R. State, I. Fangli, and I. Balint, "Particle size distribution of Pt-Cu bimetallic nanoparticles by fractal analysis," *Powder Technol.*, vol. 269, pp. 532–540, 2015, doi: 10.1016/j.powtec.2014.08.017.
- [36] C. Panigrahy, A. Seal, N. K. Mahato, and D. Bhattacharjee, "Differential box counting methods for estimating fractal dimension of gray-scale images: A survey," *Chaos, Solitons and Fractals*, vol. 126, pp. 178–202, 2019, doi: 10.1016/j.chaos.2019.06.007.
- [37] A. Phinyomark, P. Phukpattaranont, and C. Limsakul, "Applications of variance fractal dimension: A survey," *Fractals*, vol. 22, no. 1–2, 2014, doi: 10.1142/S0218348X14500030.
- [38] J. Berke, "Measuring of spectral fractal dimension," *Adv. Syst. Comput. Sci. Softw. Eng. - Proc. SCSS 2005*, vol. 3, no. 3, pp. 397–402, 2006, doi: 10.1007/1-4020-5263-4-62.
- [39] M. Schmidt, M; Oppermann, H; Briickner, H; Binnewies, "Untersuchungen zum System Bi₂O₃/BiI₃," *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 632, pp. 1945–1953, 1997, doi: 10.1002/zaac.200690020.
- [40] Q. Yan, Y. Zhao, M. Xu, and Y. Wang, "Enhanced visible-light photocatalytic performance of various bismuth oxyiodide with 3D hierarchical microspheres architecture," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, no. 7, pp. 7731–7737, 2016, doi: 10.1166/jnn.2016.12585.
- [41] X. Xiao and W. De Zhang, "Hierarchical Bi₇O₉I₃ micro/nano- architecture: Facile synthesis, growth mechanism, and high visible light photocatalytic performance," *RSC Adv.*, vol. 1, no. 6, pp. 1099–1105, 2011, doi: 10.1039/c1ra00323b.
- [42] X. Xiao, R. Hao, X. Zuo, J. Nan, L. Li, and W. Zhang, "Microwave-assisted synthesis of hierarchical Bi₇O₉I₃microsheets for efficient photocatalytic degradation of bisphenol-A under visible light irradiation," *Chem. Eng. J.*, vol. 209, pp. 293–300, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.07.142.
- [43] H. Fu, C. Pan, W. Yao, and Y. Zhu, "Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized Bi₂WO₆," vol. 2, pp. 22432–22439, 2005.
- [44] Q. C. Liu, D. K. Ma, Y. Y. Hu, Y. W. Zeng, and S. M. Huang, "Various bismuth oxyiodide hierarchical architectures: Alcohothermal- controlled synthesis, photocatalytic activities, and adsorption capabilities for phosphate in water," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 22, pp. 11927–11934, 2013, doi: 10.1021/am4036702.
- [45] X. Xiao *et al.*, "Oxygen-rich bismuth oxyhalides: Generalized one-pot synthesis, band structures and visible-light photocatalytic properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 43, pp. 22840–22843, 2012, doi: 10.1039/c2jm33556e.

- [46] G. Wu, Y. Zhao, Y. Li, H. Ma, and J. Zhao, "pH-dependent synthesis of iodine-deficient bismuth oxyiodide microstructures: Visible-light photocatalytic activity," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 510, pp. 228–236, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2017.09.053.
- [47] D. Zhang, F. Wang, S. Cao, and X. Duan, "Rapid microwave irradiation synthesis and characterization of Bi₇O₉I₃ photocatalyst for the degradation of bisphenol A," *Mater. Lett.*, vol. 218, pp. 32–35, 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.01.105.
- [48] M. M. Xu, Y. Zhao, and Q. Yan, "Efficient visible-light photocatalytic degradation of sulfadiazine sodium with hierarchical Bi₇O₉I₃ under solar irradiation," *Water Sci. Technol.*, vol. 72, no. 12, pp. 2122–2131, 2015, doi: 10.2166/wst.2015.433.
- [49] S. Petrović *et al.*, "Structural and fractal characterization of tungstophosphoric acid modified titanium dioxide photocatalyst," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 103, no. July 2016, pp. 95–102, 2017, doi: 10.1016/j.jpcs.2016.12.002.
- [50] J. C. Contreras-Ruiz, M. S. Martínez-Gallegos, and E. Ordoñez-Regil, "Surface fractal dimension of composites TiO₂-hydrotalcite," *Mater. Charact.*, vol. 121, pp. 17–22, 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2016.09.032.
- [51] M. H. Abdellatif *et al.*, "Fractal analysis of inter-particle interaction forces in gold nanoparticle aggregates," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 497, pp. 225–232, 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.03.013.
- [52] S. Jungblut, J. O. Joswig, and A. Eychmüller, "Diffusion- and reaction-limited cluster aggregation revisited," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 10, pp. 5723–5729, 2019, doi: 10.1039/c9cp00549h.
- [53] M. Nasehnejad, G. Nabyouni, and M. Gholipour Shahraki, "Thin film growth by 3D multi-particle diffusion limited aggregation model: Anomalous roughening and fractal analysis," *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 493, pp. 135–147, 2018, doi: 10.1016/j.physa.2017.09.099.