# Remoción del contaminante Bisfenol A en fase acuosa utilizando Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> como fotocatalizador

Magaly Y. Nava-Núñez, Paulina R. Soto-Álvarez, A. Martínez-de la Cruz

Universidad Autónoma de Nuevo León, CIIDIT, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica,

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, México

magaly.navanu@uanl.edu.mx, azael.martinezdl@uanl.edu.mx

## RESUMEN

Los fotocatalizadores basados en bismuto han demostrado un excelente desempeño en procesos de oxidación avanzada para usos en remediación ambiental. Este estudio evalúa el efecto del tratamiento térmico durante la síntesis solvotermal de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, en relación a sus propiedades fotocatalíticas para la eliminación de bisfenol A en fase acuosa. Los resultados indican que el tratamiento térmico a 400°C resultó en un incremento de la cristalinidad del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, además de una mayor absorción de luz y una disminución en la recombinación de 90% de BPA medio acuoso.

## PALABRAS CLAVE

Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, fotocatálisis, contaminantes endocrinos, bisfenol A.

## ABSTRACT

Bismuth-based photocatalysts have demonstrated exceptional performance in advanced oxidation processes for uses in environmental restoration. This study evaluates the effect of thermal treatment during the solvothermal synthesis of  $Bi_2WO_6$  and its photocatalytic properties for the elimination of bisphenol A in the aqueous phase. The results indicate that a thermal treatment at 400°C brought about an increase in the crystallinity of  $Bi_2WO_6$ , in addition to greater absorption of light and a reduction in the recombination of photogenerated charges, characteristics that positively influenced the degradation of 90 % BPA aqueous medium.

## **KEYWORDS**

Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, photocatalysis, endocrine pollutants, bisphenol A.

## INTRODUCCIÓN

El suministro de agua potable en México es inadecuado e insuficiente, lo que puede afectar de manera notable a la salud pública y el medio ambiente. En México, la disponibilidad promedio anual *per cápita* pasó de 10,000 metros cúbicos en 1960 a 3,660 metros cúbicos en 2017. Para 2030, se espera que la disponibilidad de agua *per cápita* disminuya a menos de 3,000 metros cúbicos por año.<sup>1</sup> El acceso al agua potable es desigual en todas las regiones del país, y las zonas rurales y marginadas enfrentan mayores desafíos para proporcionar agua limpia y segura para la población. Según la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), solo el 81% de los habitantes del estado de Nuevo León tiene acceso a agua potable.<sup>2</sup> La falta de agua limpia y segura, provoca problemas de salud en la población, incluyendo enfermedades gastrointestinales y otras enfermedades como anemia, dengue, hepatitis, colera, etc.<sup>3</sup> La contaminación del agua en Nuevo León ha aumentado debido a la descarga de aguas residuales contaminadas a ríos y cuerpos de agua. Según la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), solo un pequeño porcentaje de las aguas residuales del estado reciben el tratamiento adecuado antes de su descarga a los cuerpos de agua.

Las aguas residuales suelen contener contaminantes orgánicos, metales pesados, productos farmacéuticos, contaminantes endocrinos, etc. Entre los diversos contaminantes, el bisfenol A (BPA) ha atraído mucha atención porque es un contaminante orgánico y se considera un potencial disruptor endocrino. Se utiliza ampliamente como precursor del policarbonato utilizado en la producción de latas y materiales de embalaje de alimentos y bebidas. Actualmente, el BPA se encuentra en todas partes (aire, agua, etc.) en cantidades suficientes para ser medido mediante métodos analíticos modernos de ultratraza (ng mL<sup>-1</sup> y/o  $\mu$ g L<sup>-1</sup>).<sup>4</sup> Debido a que el BPA migra fácilmente de los envases de plástico a los alimentos y al agua, la exposición al BPA se produce principalmente a través de la ingestión.<sup>5</sup> Las mayores concentraciones de BPA se encuentran principalmente en el agua potable y en las aguas residuales, y en menores cantidades en el aire y el polvo del ambiente. La tabla I presenta algunos datos estadísticos sobre las concentraciones de BPA encontradas en diversas investigaciones realizadas tanto en México como alrededor del mundo.

| Caso de estudio   | País             | Concentración                    | Referencia |
|---|------------------|----------------------------------|------------|
| Concentración de BPA encontrado en cuerpo humano (orina)      | Canadá           | $1.15 \text{ ng mL}^{-1}$        | 6          |
|   | USA              | $2.4 \text{ ng mL}^{-1}$         |            |
| Concentración de BPA en agua potable                          | Norte<br>América | $< 0.0001 \ \mu g \ L^{-1}$      | 7          |
|   | Europa           | $< 0.0002 \ \mu g \ L^{-1}$      |            |
|   | Asia             | $< 0.0007 \ \mu g \ L^{-1}$      |            |
| Concentración de BPA en aguas<br>residuales en Valle de Tula  | México           | 148-3750  ng L <sup>-1</sup>     | 8          |
| Concentración de BPA en medio<br>acuático, Pearl River        | China            | 43.5-639.1 ng<br>L <sup>-1</sup> | 9          |
| Concentración de BPA en medio<br>acuático, Bayou St. John     | Usa              | $1.9$ -158 ng $\mathrm{L}^{-1}$  | 10         |
| Concentración de BPA en medio<br>acuático, Río Santa Catarina | México           | $30 \ \mu g \ L^{-1}$            | 11         |

Tabla I. Concentraciones de BPA reportadas en trabajos de investigación nacionales e internacionales.

A pesar de que actualmente no está prohibido el uso del BPA, es claro que este compuesto favorece el incremento de enfermedades como la hipertensión, diabetes tipo II, mutagenicidad, afecciones cardíacas, y cáncer de próstata y seno inclusive en concentraciones muy bajas.<sup>12</sup> En 2023, expertos de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA), fundamentados en los más recientes estudios científicos, evaluaron las recomendaciones respecto a la ingesta diaria tolerable (IDT) de BPA, disminuyéndolo a 0.2 nanogramos por kilogramo de peso corporal diariamente. Esta cifra es 20,000 veces inferior a la establecida en 2021, en respuesta al aumento de la exposición mundial al BPA y los severos impactos negativos que produce en la salud humana.

En la actualidad, los procedimientos convencionales para el tratamiento de aguas residuales no consiguen eliminar de manera eficaz el contaminante BPA, reportándose resultados de remoción del BPA inferiores al 10%. Por ende, en años recientes, una gran cantidad de investigaciones se han centrado en la eliminación del BPA del agua a través de tratamientos biológicos, tecnologías de membranas y procesos de oxidación avanzados (PAO's).<sup>7</sup> Las PAO's son un grupo de tecnologías basadas en el procesos de eliminación de contaminantes mediante radicales hidroxilos (•OH).<sup>13</sup> Entre estas tecnologías destaca la fotocatálisis heterogénea basada en materiales semiconductores. El

proceso operativo de la fotocatálisis heterogénea se basa en el uso de luz solar o lámparas para activar los fotocatalizadores. Si la energía incidente es suficiente y mayor que la correspondiente a la de la banda prohibida del semiconductor, los electrones de la banda de valencia pueden migrar a la banda de condución dejando un hueco en la banda de valencia del semiconductor. Estos pares electrónhueco tienen un tiempo de vida media de nano segundos para poder migrar hasta la superficie del semiconductor y poder reaccionar con las especies adsorbidas. En particular, los huecos reaccionan con el agua y/o iones OH<sup>-</sup> generando radicales hidroxilo (•OH) mientras que los electrones reaccionan con el oxígeno produciendo iones superóxido (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Los radicales hidroxilo y superóxido son las principales especies responsables de la eliminación de contaminantes debido a su fuerte habilidad de oxidación/reducción.<sup>14</sup>

Hasta el momento, diferentes óxidos semiconductores como TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CdS se han utilizado para eliminar BPA del agua, lo que demuestra el potencial de la tecnología de fotocatálisis para degradar este contaminante.<sup>15</sup> En este trabajo se propone el uso de tungstato de bismuto (Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>), que es uno de los óxidos con estructura de Aurivillius más simple, que presenta absorción en la región visible del espectro solar.<sup>16</sup> La preparación de la muestra se realizará mediante el método solvotermal seguido de un tratamiento térmico de la muestra.

### **EXPERIMENTAL**

#### Síntesis de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

El fotocatalizador  $Bi_2WO_6$  se preparó mediante un proceso de síntesis solvotermal siguiendo los pasos que se esquematizan en la figura 1. En una primera etapa, se prepararon disoluciones de las sales de nitrato de bismuto (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) y tungstato de sodio (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) con una concentración de 0.1 M en etilenglicol. Posteriormente, 50 mL de la disolución Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O fueron añadidos mediante goteo 50 mL a 100 mL de la disolución de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O, manteniendo una agitación vigorosa durante 5 minutos para enseguida transferir la disolución resultante a un reactor autoclave donde fue elevada la temperatura a 148 °C y mantenida así durante 24 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción el material se separó por filtración y se lavó tres veces con agua destilada y tres veces con etanol para posteriormente secarse en una estufa a 70 °C durante 24 h. Adicionalmente, las muestras en polvo fueron tratadas térmicamente a 400 °C durante 6 h. La muestra preparada de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> fue etiquetada como Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC, mientras que la muestra tratada térmicamente se etiquetó como Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C.



Fig. 1. Esquema de preparación del fotocatalizador  $Bi_2WO_6$  por la técnica solvotermal a) muestra sin tratamiento térmico y b) muestra tratada termicamente a 400°C.

#### Caracterización

Las muestras en polvo de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> se caracterizaron física y químicamente utilizando diferentes técnicas esperimentales. El análisis de difracción de Rayos-X en polvo se realizó utilizando un difractómetro de rayos-X (Bruker D8 Advance) con una radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda$ =1.54 Å). El análisis morfológico se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido (FEI NOVA NanoSEM 200). Las propiedades ópticas se evaluaron con un espectrofotómetro de reflectancia difusa (Agilent Technologies Cary 4500) y finalmente los espectros de fotoluminiscencia se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro (LS55) usando una longitud de onda de excitación de 400 nm.

#### Evaluación fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las muestras de  $Bi_2WO_6$  se evaluó mediante la degradación del contaminante Bisfenol A (BPA) en fase acuosa. Para ello se utilizó un reactor fotocatalítico con capacidad de 250 mL equipado con un sistema de recirculación y control de la temperatura del agua. Se emplearon 200 mg del fotocatalizador en polvo, los cuales se añadieron en una solución de 200 mL de Bisfenol A con una concentración de 8 ppm. Antes de dar inicio al proceso de irradiación, la muestra se dejó en obscuridad durante 60 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del contaminante con el fotocatalizador. Una vez transcurrido este tiempo, se encendió la lámpara de Xenón de 6,000K operando a una potencia de 35 W, la cual fue utilizada como fuente de irradiación. De manera periódica se tomaron alícuotas de 5 mL de solución, las cuales fueron centrifugadas y posteriormente filtradas usando un filtro PTFE de 0.22 µm. El seguimiento de la variación de concentración de BPA de las muestras se monitoreó mediante la absorbancia de su banda característica a 276 nm, utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis (modelo Agilent Technologies, Cary 5000). Finalmente, el porcentaje de degradación final de BPA fue calculado empleando la fórmula (1):

$$Degradación \ de \ BPA \ (\%) = \left[\frac{c_i - C_f}{c_i}\right] * 100 \tag{1}$$

Donde:  $C_i$  representa la concentración inicial y  $C_f$  la concentración final de BPA después cinco horas de irradiación.

#### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Las muestras preparadas se caracterizaron mediante difracción de rayos-X en polvo para identificar la formación de la fase cristalina. Los patrones de difracción de las muestras Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C son presentados en la figura 2. Se observó que todas las líneas de difracción de las muestras pudieron ser correctamente indexadas con la fase ortorrómbica de tungstato de bismuto (Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>) según la tarjeta PDF 39-0256. No se observaron líneas de difracción adicionales, lo que indicó la pureza del material dentro del alcance de la técnica DRX utilizada. Además, se pudo apreciar que las líneas de difracción de la muestra tratada térmicamente fueron notablemente más intensas y delgadas que las de la muestra sin calcinar (Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC) lo cual permite concluir una mayor cristalinidad de la muestra Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C. Según algunos informes, una mayor cristalinidad reduce los defectos cristalinos que sirven como centros de recombinación de pares de electrones y huecos, por lo cual la actividad fotocatalítica puede verse mejorada.<sup>17</sup>

Finalmente, el efecto de la temperatura también influyó en el crecimiento de los cristales, proporcionando suficiente energía para que los granos más pequeños creciera y formaran cristalitos de mayor tamaño.<sup>18</sup> Este efecto se corroboró al establecer el tamaño de cristal, el cual se calculó a partir del pico de difracción principal utilizando la ecuación de Scherrer. El tamaño de cristal fue de 16 nm para la muestra tratada térmicamente lo que supera al tamaño de cristal de 7 nm obtenida para la muestra sin tratamiento térmico.



Fig. 2. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C.

La morfología de las muestras de  $Bi_2WO_6$  se observó mediante análisis de microscopía electrónica de barrido. En la figura 3 se presentan las micrografías obtenidas para las muestras con y sin tratamiento térmico a 400 °C. En la muestra de  $Bi_2WO_6$ -SC se observó que la morfología consistió en nanopartículas de aglomerados sin una forma definida y con tamaños heterogéneos de partícula con valores en torno a 0.5 a 1 µm, figura 3a. Por otro lado, se observó una morfología esférica más definida para la muestra  $Bi_2WO_6$ -C, donde el tamaño de los aglomerados aumentó por efecto de la calcinación y alcanzó un tamaño de partícula de 5 µm como se muestra en la figura 3b.



Fig 3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras de: a) Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC y b) Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C.

Los espectros de absorción de UV-Vis de las muestras de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C se presentan en la figura 4a. Los bordes de aborción de ambas muestras fueron similares, pero se puede ver que la longitud de onda de absorción de la muestra Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C está ligeramente desplazado hacia longitudes de onda mayor en comparación con la muestra sin calcinar. Dado que el Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> es un semiconductor de transición óptica indirecta, el valor de ancho de la banda prohibida se puede estimar a partir del gráfico Tauc que se muestra en la figura 4b. Para hacer esto, la línea recta del gráfico debe extrapolarse hasta el eje x. En este caso, los valores de energía de banda prohibida calculados para las muestras Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C fueron de 2.73 y 2.57 eV, respectivamente. Estos resultados evidencian una notable disminución del ancho de banda prohibida del Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C, que podría estar relacionada con el tratamiento térmico que recibió la muestra, puesto que se incrementó el grado de cristalinidad y orden atómico del material semiconductor. Por lo tanto, esta modificación en el ancho de banda prohibida de la muestra Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C puede mejorar la actividad fotocatalítica, dado que pueden fotogenerar más cargas para participar en el proceso fotocatalítico.



Fig 4. a) Espectros de reflectancia difusa UV-Vis y b) Gráfico Tauc de las muestras de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C.

La recombinación de las cargas fotogeneradas es otro factor importante que influye en la eficiencia fotocatalítica. Según la literatura, hay una estrecha correlación entre el espectro de emisión de fotoluminiscencia y la actividad fotocatalítica de los materiales semiconductores. La Figura 5 presenta los espectros de fotoluminiscencia (PL) obtenidos para las muestras  $Bi_2WO_6$ -SC y  $Bi_2WO_6$ -C. A partir de estos espectros se puede apreciar una disminución significativa en la intensidad del espectro PL de la muestra  $Bi_2WO_6$ -C, en comparación con la muestra  $Bi_2WO_6$ -SC. Este resultado señala que la emisión por transición entre los orbitales Bi 6s y O 2p ( $E_{VB}$ ) y el orbital vacío W 5d ( $E_{CB}$ ) disminuyó considerablemente en la muestra  $Bi_2WO_6$ -C, lo que indica una reducción en la recombinación de electrones y huecos.<sup>19</sup> Por ende, se podría presuponer una eficiencia fotocatalítica superior en la muestra tratada térmicamente.



Fig 5. Espectros de fotoluminiscencia de las muestras de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C.

La actividad fotocatalítica de las muestras Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C fue evaluada en la reacción de degradación del contaminante Bisfenol A (BPA). La evolución de la concentración en función del tiempo de irradiación con la lámpara utilizando los materiales sintetizados es mostrada en la figura 6. Previo al encendido de la lámpara, el sistema fue mantenido en la oscuridad por 60 minutos para asegurar alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción de la molécula del contaminante en la

superficie del fotocatalizador. El porcentaje de reducción de la concentración de BPA debido al proceso de adsorción fue del 16 y 11% para las muestras de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C, respectivamente como se aprecia en la figura 6a. Después de 5 horas de irradición con luz visible, los materiales utilizados como fotocatalizadores Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C promovieron la degradación fotocatalítica del BPA en 84% (Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC) y 90% (Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C), figura 6b. La mayor actividad fotocatalítica observada en la muestra Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C en comparación con la muestra sin calcinar se puede atribuir a las mejora de sus propiedades físicas y químicas, que inciden en la actividad fotocatalítica, después del tratamiento térmico. Primero, se observó una mayor cristalinidad en el patrón de difracción de Rayos-X de la muestra Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C, lo cual sugiere que una mayor actividad fotocatalítica. Seguidamente, la energía de banda prohibida de la muestra de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C disminuyó, aumentando así su capacidad de absorción de luz visible. Además, el espectro de fotoluminiscencia de esta muestra se redujó significativamente en comparación con la muestra Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC, lo que permite inferir una disminución de la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados.



Fig 6. Evolución de la concentración de BPA en función del tiempo de irradiación y b) Degradación de BPA (%) cuando las muestras Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C fueron utilizadas como fotocatalzador.

El mecanismo de degradación fotocatalítica de contaminantes en medio acuoso está regido por la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS) como los radicales hidroxilo (•OH), superóxido (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>), asi como por los electrones (e<sup>-</sup>) y los huecos (h<sup>+</sup>) fotogenerados. Para identificar las principales especies involucradas en el mecanismo de degradación del contaminante BPA se añadieron diferentes sustancias químicas con la capacidad de actuar de secuestradores de las especies altamente reactivas. Para ello se utilizó el yoduro de potasio (KI), isopropanol (IPA) y p-benzoquinona (PBQ) como agentes secuestrantes de huecos, radicales hidróxilo y superóxido. Los resultados presentados en la figura 7 demuestran que la adición de yoduro de potasio y p-benzoquinona, disminuyeron ligeramente el porcentaje de degradación de BPA, sin embargo un cambio más importante se observó cuando el IPA se añadió al sistema. En este caso, bajo las mismas condiciones de medición, la el porcentaje de degradación de BPA se redujó hasta un 73 %. Por lo tanto, a partir de estos resultados se puede inferir que para durante el proceso de degradación de BPA son los radicales hidroxilo (•OH) las principales especies que participan en su mecanismo de degradación.



Fig 7. Influencia de los agentes secuestrantes en la degradación del contaminante BPA utilizando  $Bi_2WO_6$ -C como fotocatalizador.

Para conocer más aspectos del mecanismo de degradación de BPA, se calcularon las banda de valencia y conducción del fotocatalizador Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC, empleando las siguientes ecuaciones (2-3):

$$E_{BC} = X - E_c - 0.5E_g \tag{2}$$

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g \tag{3}$$

Donde  $E_{BC}$  y  $E_{BV}$  son los potenciales en los bordes de la banda de conducción y de la banda de valencia del fotocatalizador, X representa la electronegatividad (6.2 eV, para  $Bi_2WO_6$ ),<sup>20</sup> E<sub>c</sub> es la energía de los electrones libres en la escala del hidrógeno (4.5 eV) y  $E_q$  es el ancho de la banda prohibida determinado por espectroscopía de UV-Vis. Según este estudio, los potenciales de los bordes de la banda de conducción y valencia para las muestras Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC son +0.41 (eV) y + 2.98 (eV) y + 0.33 (eV) y + 3.06 (eV), respectivamente. Los bordes de la bandas resultantes se esquematizan en la figura 8. Según estos resultados, la formación de iones superóxido ( $\bullet O_2$ ) no está favorecida durante el proceso fotocatalítico bajo irradiación de luz visible, dado que el potencial del borde de conducción de las muestras Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC es +0.41 y +0.33 (eV) los cuales son mucho más positivos que -0.33 (eV) requerido para la generación de  $\cdot O_2^-$ . Por otro lado, es evidente que el potencial de formación de huecos en la banda de valencia para las muestras Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C y Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-SC (+2.98 y 3.06 eV) es suficientemente mayor que el potencial H<sub>2</sub>O/ $\bullet$ OH (+2.72 eV), por lo que los huecos absorbidos pueden reaccionar con el H2O para formar radicales •OH.<sup>21</sup> Estos resultados son consistentes con los experimentos con los agentes secuestrantes, donde la especie dominante en el mecanismo de degradación de BPA son los radicales •OH. Por tanto, con base en estos resultados se puede concluir que el mecanismo de reacción de la degradación de BPA viene dado por las siguientes ecuaciones (4-6):

$$Bi_2WO_6 + hv \rightarrow e_{BC}^- + h_{BV}^+ \tag{4}$$

$$h_{BV}^+ + H_2 0 \rightarrow \bullet 0H + H^+ \tag{5}$$

• 
$$OH + BPA \rightarrow Degradación o mineralización del BPA$$
 (6)



Fig 8. Diagrama de estructura de bandas de la muestra Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C.

Los materiales base Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> han demostrado una excelente actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos como el BPA. Los estudios en la literatura indican que las concentraciones de BPA eliminados a través del proceso de fotocatálisis varían entre 5-20 ppm y las eficacias de degradación oscilan entre el 80-100%, siendo considerablemente superior a la eliminación obtenida por métodos convencionales. No obstante, la actividad fotocatalítica depende del uso de diferentes tipos de lámparas, la concentración del contaminante, la existencia de agentes dopantes, la preparación de fotocatalizadores compuestos, los métodos de síntesis utilizados, entre otros factores. Específicamente, en este trabajo, el empleo de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> despues un tratamiento térmico demostró una excelente actividad fotocatalítica en degradación de BPA bajo la irradiación de luz visible mediante una lámpara de baja intensidad (35 W), como se puede observar en la tabla II.

| Fotocatalizador   | Condiciones experimentales                     | Degradación<br>BPA (%) | Referencia |
|---|--|------------------------|------------|
| Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>   | Concentración inicial: 20 ppm                  |                        |            |
|   | Tipo de lampara: Xenón 800W                    |                        |            |
|   | Gramos fotocatalizador: 1.0 gr L <sup>-1</sup> | 95.6                   | 22         |
|   | Tiempo de reacción: 60 min                     |                        |            |
|   | pH=10  |                        |            |
| Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> /BiOI@Ag <sub>3</sub> P<br>O <sub>4</sub> | Concentración inicial: 20 ppm                  |                        |            |
|   | Tipo de lampara: Xenón 300W                    |                        |            |
|   | Gramos fotocatalizador: 1 gr L <sup>-1</sup>   | 97.6                   | 23         |
|   | Tiempo de reacción: 120 min                    |                        |            |
|   | pH=7   |                        |            |
| GO dopado con<br>BiOI/Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>                     | Concentración inicial: 10 ppm                  |                        |            |
|   | Tipo de lampara: Xenón 500W                    |                        |            |
|   | Gramos fotocatalizador: 0.5 gr L <sup>-1</sup> | 81                     | 24         |
|   | Tiempo de reacción: 6 hr                       |                        |            |
|   | pH=7   |                        |            |

Tabla II. Comparación de la actividad fotocatalítica logradas con materiales de base  $Bi_2WO_6$  para la degradación de BPA.

| Fotocatalizador                                       | Condiciones experimentales                   | Degradación<br>BPA (%) | Referencia |
|---|--|------------------------|------------|
| Cu <sub>2</sub> S/RGO/Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> | Concentración inicial: 20 ppm                |                        |            |
|   | Tipo de lampara: Lampara LED                 | 01%                    | 25         |
|   | Gramos fotocatalizador: 1 gr L <sup>-1</sup> | 71/0                   |            |
|   | Tiempo de reacción: 40 min                   |                        |            |
| Este trabajo  | Concentración inicial: 8 ppm                 |                        |            |
|   | Tipo de lampara: Xenón 35 W                  | 00                     |            |
|   | Gramos fotocatalizador: 1 gr L <sup>-1</sup> | 90                     |            |
|   | Tiempo de reacción: 5 hr                     |                        |            |

Tabla II (Continuación). Comparación de la actividad fotocatalítica logradas con materiales de base Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> para la degradación de BPA.

## CONCLUSIONES

A través de un método solvotermal fue posible sintetizar Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> de manera directa. La muestra tratada térmicamente a 400°C mostró mayor cistalinidad, ancho de banda prohibida más estrecho y menor recombinación de electrones y huecos fotogenerados. Todas estas propiedades incidieron directamente en el aumento de la actividad fotocatalítica para la degradación del contaminante BPA en fase acuosa (90%). Mediante experimentos con agentes secuestrantes y el cálculo de los bordes de las bandas de conducion y valencia fue posible determinar que la degradación del contaminante BPA estuvo determinada principalmente por los radicales hidróxilo (•OH). Los resultados obtenidos con la muestra Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-C permiten proponer al material como un candidato con potencial de aplicación practica en el tratamiento de aguas residuales.

## REFERENCIAS

- 1. "Conagua, Semarnat. Estadísticas del agua en México . Ediciones 2007".
- 2. "PLAN HÍDRICO NUEVO LÉON 2050."
- 3. A. Abera Mitiku, "Water Pollution: Causes and Prevention." [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/344591948.
- 4. Zhu, Z., & Zuo, Y., "Bisphenol A and other alkylphenols in the environment occurrence, fate, health effects and analytical techniques". *Advances in Environmental Research*, (2013), *2(3)*, 179–202. https://doi.org/10.12989/aer.2013.2.3.179.
- 5. Ohore, O. E., & Songhe, Z., "Endocrine disrupting effects of bisphenol A exposure and recent advances on its removal by water treatment systems. A review". *Scientific African*, (2019), *5*, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00135.
- Genuis, S. J., Beesoon, S., Birkholz, D., & Lobo, R. A., "Human excretion of bisphenol A: Blood, urine, and sweat (BUS) study". *Journal of Environmental and Public Health*, (2012), 2012, 1–10. https://doi.org/10.1155/2012/185731.
- Arnold, S. M., Clark, K. E., Staples, C. A., Klecka, G. M., Dimond, S. S., Caspers, N., & Hentges, S. G., "Relevance of drinking water as a source of human exposure to bisphenol A". *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, (2013), 23(2), 137– 144. https://doi.org/10.1038/jes.2012.66.
- Gibson, R., Durán-Álvarez, J. C., Estrada, K. L., Chávez, A., & Jiménez Cisneros, B., "Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico". *Chemosphere*, (2010), *81*(11), 1437–1445. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.006.

- Gong, J., Huang, Y., Huang, W., Ran, Y., & Chen, D., "Multiphase partitioning and risk assessment of endocrine-disrupting chemicals in the Pearl River, China". *Environmental Toxicology and Chemistry*, (2016), 35(10), 2474–2482. https://doi.org/10.1002/etc.3419.
- Boyd, G. R., Palmeri, J. M., Zhang, S., & Grimm, D. A., "Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA". *Science of the Total Environment*, (2004), 333(1–3), 137–148. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.03.018.
- Cruz-López, A., Dávila-Pórcel, R. A., de León-Gómez, H., Rodríguez-Martínez, J. M., Suárez-Vázquez, S. I., Cardona-Benavides, A., Castro-Larragoitia, G. J., Boreselli, L., de Lourdes Villalba, M., Pinales-Munguía, A., Silva-Hidalgo, H., de la Garza, R., & del Socorro Espino-Valdes, M., "Exploratory study on the presence of bisphenol A and bis(2ethylhexyl) phthalate in the Santa Catarina River in Monterrey, N.L., Mexico". *Environmental Monitoring and Assessment*, (2020), 192(8). https://doi.org/10.1007/s10661-020-08446-4.
- Han, C., & Hong, Y. C., "Bisphenol A, Hypertension, and Cardiovascular Diseases: Epidemiological, Laboratory, and Clinical Trial Evidence". *Current Hypertension Reports*, (2016), 18, 2, 1–5. https://doi.org/10.1007/s11906-015-0617-2.
- Shekoohiyan, S., Rahmania, A., Chamack, M., Moussavi, G., Rahmanian, O., Alipour, V., & Giannakis, S., "A novel CuO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO composite for visible-light assisted photocatalytic oxidation of Bisphenol A: Kinetics, degradation pathways, and toxicity elimination". *Separation and Purification Technology*, (2020), 242. 1–17. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116821
- Koe, W. S., Lee, J. W., Chong, W. C., Pang, Y. L., & Sim, L. C., "An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane". *Environmental Science and Pollution Research*, (2020), 27(3), 2522–2565. https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5.
- Hunge, Y. M., Yadav, A. A., Khan, S., Takagi, K., Suzuki, N., Teshima, K., Terashima, C., & Fujishima, A., "Photocatalytic degradation of bisphenol A using titanium dioxide@nanodiamond composites under UV light illumination". *Journal of Colloid and Interface Science*, (2021), 582 Parte B, 1058–1066. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.102.
- 16. Zhu, Z., Wan, S., Zhao, Y., Qin, Y., Ge, X., Zhong, Q., & Bu, Y., "Recent progress in Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-Based photocatalysts for clean energy and environmental remediation: Competitiveness, challenges, and future perspectives". *Nano Select*, (2021), 2(2), 187–215. https://doi.org/10.1002/nano.202000127.
- Kominami, H., Murakami, S. Y., Kato, J. I., Kera, Y., & Ohtani, B., "Correlation between some physical properties of titanium dioxide particles and their photocatalytic activity for some probe reactions in aqueous systems". *Journal of Physical Chemistry B*, (2002), *106*(40), 10501–10507. https://doi.org/10.1021/jp0147224.
- Nagyné-Kovács, T., Shahnazarova, G., Lukács, I. E., Szabó, A., Hernadi, K., Igricz, T., László, K., Szilágyi, I. M., & Pokol, G., "Effect of pH in the hydrothermal preparation of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanostructures". *Materials*, (2019), *12*, 1728, 1–13. https://doi.org/10.3390/ma12111728.
- Zhang, K., Wang, J., Jiang, W., Yao, W., Yang, H., & Zhu, Y., "Self-assembled Perylene Diimide Based Supramolecular Heterojunction with Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> for Efficient Visible-Light-Driven Photocatalysis". *Applied Catalysis B: Environmental*, (2018). 232, 175–181. doi:10.1016/j.apcatb.2018.03.059.
- Wang, B., Yang, H., Xian, T., Di, L. J., Li, R. S., & Wang, X. X., "Synthesis of Spherical Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanoparticles by a Hydrothermal Route and Their Photocatalytic Properties". *Journal of Nanomaterials*, (2015), 2015, 1–7. https://doi.org/10.1155/2015/146327.

- Waehayee, A., Pongsawakul, C., Ngoipala, A., Phonsuksawang, P., Jiamprasertboon, A., Wannapaiboon, S., Nakajima, H., Butburee, T., Suthirakun, S., & Siritanon, T., "Promoting superoxide generation in Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> by less electronegative substitution for enhanced photocatalytic performance: an example of Te doping". *Catalysis Science and Technology*, (2021), *11*(18), 6291– 6304. https://doi.org/10.1039/d1cy00739d.
- 22. Wang, C., Zhang, H., Li, F., & Zhu, L., "Degradation and mineralization of bisphenol a by mesoporous Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> under simulated solar light irradiation". *Environmental Science and Technology*, (2010), 44(17), 6843–6848. https://doi.org/10.1021/es101890w.
- 23. Chu, Y., Miao, B., Zheng, X., & Su, H., "Fabrication of flower-globular Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/BiOI@Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> photocatalyst for the degradation of bisphenol A and cefepime under sunlight: Photoelectric properties, degradation performance, mechanism and biodegradability enhancement". *Separation and Purification Technology*, (2021), *272*, 1–16. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118866.
- 24. Mengting, Z., Kurniawan, T. A., Yanping, Y., Avtar, R., & Othman, M. H. D., "2D Graphene oxide (GO) doped p-n type BiOI/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> as a novel composite for photodegradation of bisphenol A (BPA) in aqueous solutions under UV-vis irradiation". *Materials Science and Engineering C*, (2020), 108,1–32. https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110420.
- 25. Peng, L., Zhang, R., Lei, Q., Luo, J., & Wang, P., "A comparison study of the Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> based composite photocatalysts for the degradation of bisphenol A (BPA) under visible-light irradiation". *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, (2023), 103(11), 2464–2479. https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1893710.