

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**"DESARROLLO DE CALCOGENUROS DE
 Ba_2ZnSe_3 , γ - In_2S_3 Y γ - In_2S_3 DOPADOS CON Ba PARA
APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS"**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

ABIGAIL BARCENAS MARTÍNEZ

DIRIGIDA POR

Dra. LATHA MARASAMY

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2026

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciatario no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:

 **Atribución** — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciatario.

 **NoComercial** — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).

 **SinDerivadas** — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“DESARROLLO DE CALCOGENUROS DE
Ba₂ZnSe₃, γ -In₂S₃ Y γ -In₂S₃ DOPADOS CON Ba
PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS”**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

ABIGAIL BARCENAS MARTÍNEZ

DIRIGIDA POR

Dra. LATHA MARASAMY

SINODALES

Dra. LATHA MARASAMY

DIRECTORA

Dr. FRANCISCO J. DE MOURE FLORES

SINODAL

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ

SINODAL

Dra. ARUNA DEVI RASU CHETTIAR

SINODAL

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE CUADROS	v
RESUMEN	
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	3
II.1. Problemas ambientales de aguas residuales	3
II.2. Contaminación por 2, 4-dicloro-fenoxyacético (2, 4D).....	3
II.3. Contaminación por azul de metíleno	4
II.4. Contaminación por amarillo tartrazina	4
II.5. Fotocatálisis.....	5
II.5.1 Materiales fotocatalíticos	6
II.6. Fotocatalizador de Ba_2ZnSe_3	7
II.6.1 Propiedades del Ba_2ZnSe_3	8
II.7. Estado del arte del sulfuro de indio (In_2Se_3)	9
II.7.1. Estructura y composición del sulfuro de indio	10
II.7.2. Propiedades eléctricas del sulfuro de indio	10
II.7.3. Propiedades ópticas, optoelectrónicas y de banda prohibida del sulfuro de indio.....	11
II.7.4. Dopaje del sulfuro de indio	13
II.8. Fotodegradación del 2, 4-diclorofenoxyacético (2, 4D)	13
III. OBJETIVOS	14
III.1. General.....	14
III.2. Específicos	14
IV. METODOLOGÍA	15
IV.1. Materiales.....	15
IV.2. Métodos	15
IV.2.1. Síntesis de Ba_2ZnSe_3	15
IV.2.2. Síntesis de nanocintas $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopadas con Ba.....	16

IV.2.3. Actividad fotocatalítica del sulfuro de indio	17
IV.2.4. Degradación fotocatalítica del azul de metileno y amarillo tartrazina....	18
IV.2.5. Caracterización de los materiales	18
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
V.1 Caracterización de Ba_2ZnSe_3	20
V.2 Degradación del azul de metileno y amarillo tartrazina	23
V.3 Caracterización por difracción de rayos X de nanocintas prístinas $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopadas con Ba.....	27
V.4 Espectroscopia Raman	29
V.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	30
V.6 Análisis Morfológico	32
V.7 Análisis Óptico	35
V.8 Degradación fotocatalítica del 2, 4-D	36
V.9 Vía de degradación fotocatalítica intrínseca del 2,4-D utilizando nanocintas prístinas de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopadas con Ba	42
V.10 Reutilización del catalizador.....	45
VI. CONCLUSIONES	46
VII. BIBLIOGRAFÍA	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1 Etapas del proceso photocatalítico	5
2 a) Mecanismo de fotocatálisis y b) degradación photocatalítica del tinte	6
3 Vista superior de la celda unitaria de Bario, Zinc, Selenio (Ba_2ZnS_3)	8
4 (g) Espectro UV-vis DRS s y (h) Espectro Vis-NIR DRS de nanopartículas de sulfuro de indio (In_2S_3)	12
5 Espectro UV-Visible de nanopartículas de sulfuro de indio (In_2S_3)	12
6 Síntesis de nanocintas de sulfuro de indio fase gamma ($\gamma-In_2S_3$) y sulfuro de indio fase gamma ($\gamma-In_2S_3$) dopadas con Ba mediante un método de calentamiento en un solo recipiente	17
7 Espectros Raman de Ba_2ZnSe_3 sintetizados a 190 °C-40 minutos y 250 °C-150 minutos	21
8 (a) patrón XRD, (b) espectro de absorbancia y gráfico Tauc (recuadro), (c-d) imágenes FESEM y (e-h) mapeo elemental del Ba_2ZnSe_3	23
9 (a, b) Espectros de absorbancia, (c, d) C/C_0 y eficiencia en función del tiempo, y (e, f) $\ln(C/C_0)$ con respecto al tiempo del Ba_2ZnSe_3	25
10 Diagrama esquemático de los mecanismos de degradación de los tintes MB y TY	26
11 (a) Los patrones de XRD de $\gamma-In_2S_3$ prístino y $\gamma-In_2S_3$ dopado con Ba y (b) Vista ampliada del plano (300)	29
12 Espectros Raman de $\gamma-In_2S_3$ prístino y $\gamma-In_2S_3$ dopado con Ba	30
13 (a) Estudio XPS de $\gamma-In_2S_3$ prístino y $\gamma-In_2S_3$ dopado con Ba. Espectros XPS de alta resolución de los niveles centrales (b) S 2p, (c) In 3d y (d) Ba 3d	32

14	Imágenes FESEM de γ -In ₂ S ₃ prístino (a-b) y γ -In ₂ S ₃ dopado con Ba (c-d)	33
15	(a) y (b) micrografía FESEM, (c) – (g) mapeo EDS de γ -In ₂ S ₃ prístino y γ -In ₂ S ₃ dopado con Ba, (h) e (i) espectros EDS	34
16	a) Espectros de absorción UV-Vis, b) Gráfico Tauc, c) Espectros de valencia XPS, y d) Ilustración esquemática de la alineación del nivel de energía propuesta para γ -In ₂ S ₃ prístino y γ -In ₂ S ₃ dopado con Ba	36
17	(a) y (e) espectros de absorción UV de la degradación del 2,4-D, (b) y (f) cinética de adsorción del 2,4-D en diferentes tiempos de radiación, (c) y (g) cinética de pseudo primer orden y (d) y (h) eficiencias de degradación (%) de nanocintas prístinas de γ -In ₂ S ₃ y γ -In ₂ S ₃ dopadas con Ba	39
18	Ilustración gráfica de la fotodegradación de 2,4-D en nanocintas prístinas de γ -In ₂ S ₃ y γ -In ₂ S ₃ dopadas con Ba	42
19	Mecanismo detallado de la degradación fotocatalítica de 2,4-D por nanocintas prístinas de γ -In ₂ S ₃ y γ -In ₂ S ₃ dopadas con Ba	44
20	Reutilizabilidad de nanocintas prístinas de γ -In ₂ S ₃ y γ -In ₂ S ₃ dopadas con Ba	45

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
1 Composiciones EDS de muestras sintetizadas a 190 °C durante 40 min y 250 °C durante 150 min	21
2 Parámetros cinéticos de tres picos característicos correspondientes a la degradación del 2,4-D utilizando nanocintas prístinas de γ -In ₂ S ₃ y γ -In ₂ S ₃ dopadas con Ba	38
3 Comparación de la fotodegradación del 2,4-D reportada en la literatura usando varios semiconductores basados en calcogenuros como fotocatalizador	41

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó Ba_2ZnSe_3 mediante síntesis coloidal por primera vez utilizando un proceso rentable de calentamiento en un solo recipiente. El análisis del Ba_2ZnSe_3 como fotocatalizador demostró un potencial en la eficiencia de degradación fotocatalítica de los tintes azul de metileno y amarillo de tartrazina, convirtiéndose en un material prometedor para la remediación ambiental. Además, se sintetizaron nanocintas de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ utilizando un proceso de solución sencillo, dopado con Ba por primera vez. Se usó difracción de rayos X (XRD) y Raman para confirmar la formación de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ en fase pura y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopado con Ba. Así como microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) para revelar la formación de nanocintas. Además, espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para confirmar la estequiométría de In, S y Ba. Se observó una reducción de la banda prohibida tras el dopaje con Ba. También se evaluó la eficiencia de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopado con Ba en la degradación fotocatalítica del herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Esta investigación enfatiza el potencial del $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ y el $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopado con Ba como nuevos fotocatalizadores, ofreciendo una percepción innovadora del desarrollo de semiconductores para eliminar dicho herbicida.

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por residuos industriales amenaza significativamente la vida acuática y humana, lo que requiere el desarrollo de métodos eficientes para la eliminación de contaminantes y colorantes. Entre otras, la fotocatálisis se ha convertido en una solución prometedora y, según estudios recientes, el Ba_2ZnSe_3 se puede utilizar como fotocatalizador, ya que su viabilidad está respaldada por estudios teóricos que utilizan DFT. Hasta la fecha, se han publicado algunos informes experimentales sobre la síntesis de polvo de Ba_2ZnSe_3 , en los que se adopta la síntesis en estado sólido, que normalmente requiere altas temperaturas y tiempos de reacción más largos. En consecuencia, hay mucho espacio para una mayor exploración de las propiedades de este material sintetizándolo a temperaturas más bajas y tiempos de reacción más cortos y luego evaluando su capacidad en aplicaciones de degradación de tintes fotocatalíticos, específicamente para la degradación de los colorantes ampliamente utilizados, azul de metileno (MB) y amarillo de tartrazina (TY). Por lo tanto, este estudio destaca la importancia del Ba_2ZnSe_3 como fotocatalizador prometedor y ofrece una nueva vía para la remediación ambiental.

A lo largo de los años, el uso generalizado de herbicidas como el ácido 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D) en la agricultura junto con los residuos industriales ha planteado preocupaciones ecológicas y de salud debido a sus efectos adversos en las masas de agua. Entre varios agroquímicos, el 2,4-D es conocido por su toxicidad y su potencial para causar mutaciones. Si bien varios métodos como la adsorción, la oxidación térmica, la degradación electroquímica y la biodegradación tienen deficiencias para abordar la cuestión de erradicar este contaminante recalcitrante de los cuerpos de agua. Por otro lado, la degradación fotocatalítica, una técnica avanzada, ha surgido como una solución prometedora mediante el método de oxidación química para descomponer el complejo 2,4-D, proporcionando un medio eficaz para salvaguardar los ecosistemas de su impacto nocivo.

En este contexto, los semiconductores basados en calcógeno se han utilizado ampliamente para la fotodegradación de diversos efluentes orgánicos e inorgánicos en aguas residuales. Sin embargo, sólo unos pocos materiales, como $ZnIn_2S_4$, Bi_2S_3 , Co_9S_8 , FeS y $CuInS_2$, se han utilizado para la fotodegradación del 2,4-D. Además, no ha habido informes que detallen la fotodegradación del 2,4-D utilizando In_2S_3 . Debido a su apropiada banda prohibida, baja toxicidad, alto coeficiente de absorción, estabilidad a largo plazo y notables logros fotocatalíticos, el In_2S_3 ha revelado su creciente interés. Si bien se han centrado extensas investigaciones en la fase β - In_2S_3 , en los últimos años han surgido nuevas investigaciones para dirigir los avances hacia γ - In_2S_3 . La disposición de γ - In_2S_3 adopta una estructura de capas hexagonal, en la que los iones S^{2-} forman dos capas externas que intercalan una capa interna que comprende iones In^{3+} . Esta configuración específica proporciona una plataforma eficaz para la adsorción e interacción de contaminantes. Además, la capa que contiene iones In^{3+} muestra una topografía irregular, exponiendo una gran cantidad de átomos activos, promoviendo así una mayor actividad catalítica superficial. A diferencia de β - In_2S_3 y α - In_2S_3 , γ - In_2S_3 se caracteriza por su inestabilidad térmica y conductividad relativamente pobre. Los investigadores han validado que el dopado de cationes metálicos como Al, Ti, V, As y Sb en la red γ - In_2S_3 mejora la estabilidad estructural y la eficiencia cuántica del material. Sorprendentemente, el dopaje tiene una capacidad intrigante para modificar el entorno local del catalizador. Genera nuevos niveles de energía dentro de la banda prohibida, amplificando la respuesta espectral e influyendo en la migración de electrones en la estructura de banda. Sin embargo, es esencial resaltar que sólo unos pocos elementos fueron dopados en γ - In_2S_3 . Curiosamente, ningún estudio ha discutido la aplicabilidad de γ - In_2S_3 dopado y no dopado en la degradación fotocatalítica. Esta brecha en la investigación brinda una oportunidad prometedora para introducir dopantes alternativos y evaluar su idoneidad. Por lo tanto, este estudio demuestra la síntesis de γ - In_2S_3 prístino y la incorporación de un metal alcalinotérreo, Ba, como dopante.

II. ANTECEDENTES

II.1. Problemas ambientales de aguas residuales

Cuando hablamos de contaminación del agua nos referimos a la alteración de sus cualidades físicas, químicas y biológicas que han sido modificadas por el ingreso de sustancias específicas a la misma. Actualmente una de las preocupaciones ambientales a nivel mundial es la descarga de aguas residuales no autorizada y que están aumentando debido al desarrollo industrial y demandas del ser humano. La contaminación del agua sucede por el vertido de colorantes provenientes de industrias, fábricas y molinos. Los principales giros responsables de la producción de aguas residuales son atribuidos a la industria textil, de impresión, de papel, procesamiento de alimentos y curtiduría donde anualmente se producen 8×10^5 tonos de tintes de los cuales el 25% corresponde a tintes textiles y a su vez dentro de este porcentaje encontramos a los tintes azoicos. Estos tintes destruyen la calidad del agua causando daños en la fotosíntesis, impidiendo el crecimiento de la flora, perturbando la cadena alimenticia, promoviendo bioacumulación y toxicidad. Además este tipo de aguas contienen contaminantes orgánicos, tintes tóxicos, metales pesados como mercurio, plomo, cromo, cadmio y arsénico. Pese a este gran problema, muy pocas industrias tratan sus aguas residuales obteniendo descargas menos invasivas, pero la gran mayoría descargan efluentes industriales en cuerpos de agua abiertos representando amenazas ecotoxicológicas, degradación ambiental y consecuencias en la salud humana. (Solayman H. M. y col., 2023).

II.2. Contaminación por 2, 4-dicloro-fenoxiacético (2, 4D)

El uso del 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D) en todo el mundo como herbicida vital debido a su bajo costo y buena selectividad para el control del crecimiento de malezas y pastos en cultivos lo han convertido en uno de los mayores contaminantes en el medio acuoso por ser tóxico y generar productos de desecho que a su vez dañan cuerpos de agua y por ende el medio ambiente. De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud solo se permiten como máximo 70 ppm en el agua potable. Se ha empleado oxidación para degradar el 2, 4D sin embargo por su alta toxicidad y

efectos cancerígenos esta técnica no es suficiente. Por lo que la fotocatálisis con luz visible es una técnica alternativa y ecológica para removerlo. (Ahmed U. y col., 2020; Nasim A. y col., 2021).

El 2, 4-D como herbicida más utilizado en el mundo no solo tiene influencia en el uso agrícola sino también en la elaboración de compuestos industriales. Es altamente soluble en agua y su descomposición en ella es lenta. Por ello el desarrollo de un proceso de degradación para este herbicida es de suma importancia. La fotocatálisis sigue siendo prometedora (Liu X. y col., 2013).

II.3. Contaminación por azul de metileno

El cloruro de metiltioninio o azul de metileno es una fenotiazina tricíclica. Este colorante catiónico es soluble en agua y determinados solventes orgánicos (Silva M. y col., 2020). La industria textil, papelera y gráfica emplean el azul de metileno como principal colorante en sus procesos siendo éste una de las principales fuentes de contaminación en agua y por ende con efectos alarmantes para la vida humana y acuática por ser tóxico y de lenta biodegradación que libera posibles productos cancerígenos. La calidad del agua se ve afectada al haber un aumento en la turbidez y así mismo imposibilita a la fauna acuática encontrar alimento y reduce la actividad fotosintética (Spagnoli A. y col., 2016).

II.4. Contaminación por amarillo tartrazina

La tartrazina amarilla (TAR) de nombre trisódico; 5-oxo-1-(4-sulfonatofenil)-4-[(4 - sulfonatofenil) diazenil]-4H-pirazol-3-carboxilato es un colorante aniónico. Forma parte de los colorantes azoicos que son característicos por tener en su estructura molecular grupos cromóforos azo (-N=N-) además de tener buena solubilidad en agua y ser muy rentables. Gracias a estas cualidades su uso representa el 65% de todos los colorantes usados en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética (Hungaro D. y col., 2023). Sin embargo, poseen capacidad cancerígena y mutagénica además de efectos en la salud humana como migraña, cáncer de tiroides, asma, visión borrosa y eccema (Guz R. y col., 2023).

II.5. Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso fotocatalítico dividido en cinco etapas como se muestra en la figura 1. Se utilizan semiconductores no tóxicos que captan la luz con la longitud de onda correcta. Dentro de las ventajas de usar este método son, su costo bajo, ausencia de sustancias químicas, estabilidad y alta eficiencia de eliminación (Solayman H. M. y col., 2023).



Figura 1. Etapas del proceso fotocatalítico (Solayman H. M. y col., 2023).

Durante el proceso, el electrón de la banda de valencia es conducido a la banda de conducción dejando un agujero fotogenerado (h^+), esto sucede cuando un semiconductor entra en contacto con luz que posee energía de banda prohibida ultra alta. Los pares e^-/h^+ pueden migrar a la superficie del semiconductor y ser partícipes de los procesos óxido-reducción. Dentro del proceso el (h^+) agujero fotogenerado funge como oxidante degradando contaminantes orgánicos, su capacidad está regida por la dosis del catalizador y las condiciones de oxidación. Por otro lado el electrón fotoinducido tiene la característica de recombinarse con el agujero fotogenerado en ausencia de un hueco de electrón, por lo que es importante tener eliminadores presentes para limitar efectivamente la tasa de recombinación de carga. La figura 2a y b muestra el mecanismo de fotocatálisis y degradación fotocatalítica

del tinte. Por otro lado, los photocatalizadores inducidos por biomasa y no metales son más adecuados, aplicables y poseen un buen rendimiento en términos de eliminación de colorantes de las aguas residuales. Finalmente, podemos resumir que el rendimiento de la eliminación de tintes mediante la aplicación de photocatalizadores es eficiente y se elimina casi por completo (Solayman H. M. y col., 2023).

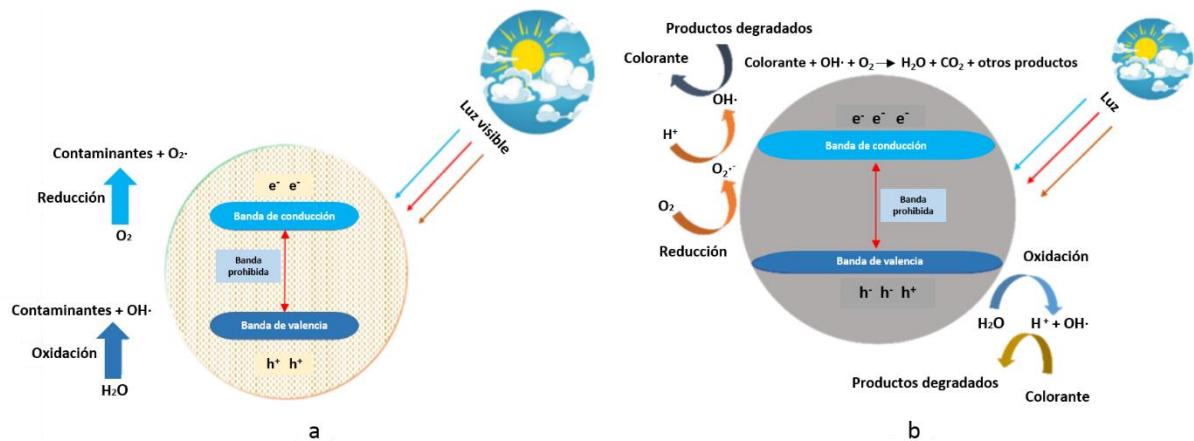


Figura 2. Mecanismo de fotocatálisis y b) degradación fotocatalítica del tinte (Solayman H. M. y col., 2023).

II.5.1 Materiales photocatalíticos

Los semiconductores más utilizados para la degradación de contaminantes orgánicos son óxidos metálicos, sulfuros, haluros, complejos organometálicos y otros photocatalizadores libres de metales (Tiss B. y col., 2021).

En este contexto, los semiconductores basados en calcógeno se han utilizado ampliamente para la fotodegradación de diversos efluentes orgánicos e inorgánicos de aguas residuales. Sin embargo, sólo unos pocos materiales, como $ZnIn_2S_4$, Bi_2S_3 , Co_9S_8 , FeS y $CuInS_2$, se han utilizado para la fotodegradación del 2,4-D. Sólo se observó una eficiencia de degradación marginal cuando estos materiales se utilizaron como photocatalizadores individuales. Por el contrario, tras la integración como heterounión, se observó un aumento significativo en la eficiencia de degradación. Por

ejemplo, Qiu P. y col., 2016, informaron sobre el compuesto $ZnIn_2S_4/g-C_3N_4$, mientras que Uddin A. y col., 2020, centrado en $ZnIn_2S_4/SO-GCN$. De manera similar, Yang L. y col, 2014; Alikhani N. y col., 2021, han informado compuestos Bi_2S_3/TiO_2 y $TiO_2/BiOBr/Bi_2S_3/AC$, respectivamente, también se exploraron otros photocatalizadores como $Co_9S_8/g-C_3N_4$, FeS/PS y $CuInS_2-TiO_2$. En pocas palabras, el rendimiento de fotodegradación de los photocatalizadores individuales fue significativamente inferior, pero cuando se integró con TiO_2 o $g-C_3N_4$, la eficiencia de degradación aumenta enormemente. Cabe mencionar que la información que explique las razones detrás del mal desempeño del photocatalizador individual es escasa. El aumento del rendimiento comienza por completo con el material de heterounión integrado. Además, no existen informes que detallen la fotodegradación del 2,4-D utilizando In_2S_3 (Gu J. y col., 2019; Chen H. y col., 2017; Liu X. y col., 2013).

II.6. Photocatalizador de Ba_2ZnSe_3

Un buen photocatalizador debe tener un rendimiento photocatalítico eficiente, debe tener portadores de alta movilidad, ancho de banda prohibida adecuada y por ende mayor capacidad de absorción. En el campo de la investigación se busca obtener photocatalizadores sensibles a la luz visible y que cumplan con las características antes mencionadas así mismo se espera que dentro de los photocatalizadores, los basados en zinc sean superiores porque tiene brechas de banda de energía pequeña y gran fotosensibilidad. Recientemente un nuevo y prometedor photocatalizador fue sintetizado mediante una reacción de estado sólido del cual se determinó que es térmicamente estable y no experimenta transición de fase, se habla del Ba_2ZnSe_3 (Zhou M. y col., 2016). Además de demostrar eficiencia photocatalítica sensible a la luz visible y ciclabilidad. Tiene una brecha óptica de 2.7 eV, $\lambda = 459.1$ nm y suficiente potencial de banda de conducción negativa para la reducción de H^+/H_2 (Reshak A. H., 2018).

Como se muestra en la figura 3, el Ba_2ZnS_3 posee simetría trigonal con parámetros de red $a = 4.259 \text{ \AA}$, $b = 12.171 \text{ \AA}$, $c = 12.752 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, y $\gamma = 90^\circ$. En consecuencia, hay mucho espacio para una mayor exploración de las propiedades de este material mediante su síntesis a temperaturas más bajas y tiempos de reacción más bajos, seguido de la evaluación de todo su potencial en la degradación de tintes photocatalíticos. En este contexto, por primera vez, demostramos una síntesis de calentamiento en un solo recipiente de Ba_2ZnSe_3 y evaluamos su potencial como photocatalizador para degradar dos tintes comunes: azul de metíleno (MB) y amarillo de tartrazina (TY) (Ghazanfar M. y col., 2021).

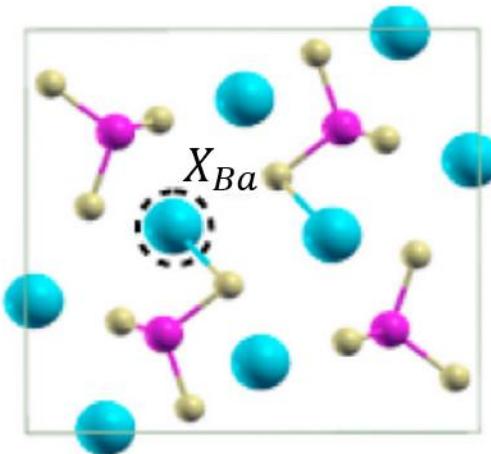


Figura 3. Vista superior de la celda unitaria de Bario, Zinc, Selenio (Ba_2ZnS_3) (Ghazanfar M. y col, 2021).

II.6.1 Propiedades del Ba_2ZnSe_3

El calcogenuro Ba_2ZnSe_3 después de ser estudiado se encontró que a partir de la estructura de la banda electrónica, la banda alrededor del nivel de Fermi, posee bandas de alta dispersión k , esto implica masas efectivas bajas y por ende, portadores de alta movilidad mejorando el proceso de transferencia de carga. Esto es esencial para revelar el mecanismo photocatalítico. La movilidad de los electrones generados en los photocatalizadores puede ser monitoreada por la fotocorriente y la tasa de generación debe correlacionarse con la fotosensibilidad del material. Si hay una gran corriente fotogenerada significa que hay una alta eficiencia de separación

de los pares e^- y h^+ . Un mecanismo fotocatalítico eficiente requiere un material con portadores de alta movilidad. La masa efectiva de un electrón es mayor que la de un hueco, lo que resulta en una diferencia significativa en la movilidad entre electrón y hueco (Reshak A. H., 2018).

II.7. Estado del arte del sulfuro de indio (In_2Se_3)

El sulfuro de indio es un semiconductor cristalino con gran número de vacantes debido a los sitios tetragonales formados por los átomos de azufre coordinados de manera incompleta por lo que puede servir como huésped para varios iones metálicos, del grupo III-VI con transmitancia óptica en la región visible del 70-80% y una banda prohibida de energía óptica de 2.0-2.75 eV. Gracias al dopaje del sulfuro de indio con otros elementos como el Al, Na, Ag, se observó un aumento en la adsorción de oxígeno, una banda prohibida más ancha y mejor conductividad, así como cristalinidad y fotosensibilidad mejoras, respectivamente (Zhang J. y col., 2019).

Han surgido muchas investigaciones para la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ sin embargo para la fase $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ hay carencia de información por lo que nuevas investigaciones han surgido para estudiarla. Sin embargo, es esencial resaltar que sólo unos pocos elementos han sido dopados en $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$. Curiosamente, ningún informe existente analiza la aplicabilidad de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopado y no dopado en aplicaciones de degradación fotocatalítica. Esta brecha en la investigación brinda una oportunidad prometedora para introducir dopantes alternativos y evaluar su idoneidad. Por lo tanto, el presente estudio demuestra la síntesis de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ prístino y la incorporación de un metal alcalinotérreo, Ba, como dopante. Este es el primer informe de este tipo de dopaje en este material e investigamos a fondo las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y de composición de los materiales. Además, se exploró el potencial de estos materiales para degradar el complejo 2,4-D. Curiosamente, incluso en su forma prística, $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ demuestra una eficiencia de degradación encomiable, que luego mejoró significativamente con el dopaje con Ba. Por lo tanto, este estudio destaca firmemente la capacidad inherente de la prística $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ y la $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopada con Ba

en la degradación efectiva del complejo 2,4-D, como ninguno de los semiconductores individuales utilizados anteriormente. Además, aclara meticulosamente el mecanismo de degradación photocatalítica, proporcionando una comprensión integral del proceso. Este descubrimiento allana el camino para los futuros investigadores que explorarán el impacto de otros dopantes e integrarlos como heterouniones para mejorar la eficiencia de la fotodegradación en un período de tiempo reducido (Pistor P. y col., 2016).

II.7.1. Estructura y composición del sulfuro de indio

De acuerdo con la estequiométria atómica el sulfuro de indio se clasifica en tres tipos por su composición, InS , In_2S_3 e In_6S_7 (Hou J. y col., 2018; Ho C. y col., 2012). El In_2S_3 es el más conocido y posee cinco estructuras cristalinas; α (α - In_2S_3), β (β - In_2S_3), estructura hexagonal y (γ - In_2S_3), romboedros de fase ϵ (ϵ - In_2S_3) y estructura de defecto cúbico de fase de tipo Th_3P_4 (Th_3P_4 - In_2S_3) (Li J. y col., 2017). Como ya se mencionó anteriormente tiene gran cantidad de vacantes que favorecen la formación de una banda de defecto de transición por encima de la banda de valencia favorable a los portadores desde el UV hasta la irradiación de luz NIR. Cabe destacar que el ion In^{3+} es menos tóxico que los iones Cd^{2+} y Pb^{2+} más comúnmente usados lo que significa menos contaminación secundaria en el proceso de fotoconversión del semiconductor In_2S_3 donde es importante aclarar las estructuras atómicas y cristalinas que están relacionadas con propiedades electrónicas, de transporte y ópticas (Li J. y col., 2017).

II.7.2. Propiedades eléctricas del sulfuro de indio

Los semiconductores son materiales que tienen una conductividad eléctrica intermedia. Esta propiedad está regida por la estructura de bandas de electrones, es decir de la disposición de las bandas de electrones más externas y como se llenan de electrones. Cuatro tipos de estructuras de bandas son posibles a 0 K; la energía de Fermi tipificada por algunos metales, la superposición de una banda vacía y una banda llena, una banda completamente llena de electrones separada de una banda

de conducción vacía y entre ellas una brecha de banda de energía, la cuarta es un caso similar pero lo que las diferencia es la magnitud de la brecha de energía, para materiales aislantes la brecha es amplia y para semiconductores es estrecha (Callister Jr. W. D., 2010).

II.7.3. Propiedades ópticas, optoelectrónicas y de banda prohibida del sulfuro de indio

Las propiedades optoelectrónicas son aquellas que describen como un material responde a la interacción entre la luz (fotones) y la electricidad. Se relacionan con el coeficiente de Seebeck y la conductividad eléctrica. Los bajos números de coordinación de los átomos de In_3 y S_2 y los estados correspondientes de In_3-5s y S_2 , los estados 3p en diferentes posiciones de red contribuyen a la composición de la estructura electrónica dando propiedades ópticas y optoelectrónicas especiales. Para el caso de las propiedades ópticas, éstas describen como interactúa con la luz; cómo la absorbe, transmite, refleja, refracta o emite y van a estar determinadas por la estructura electrónica, la composición química del material, el coeficiente de absorción, funciones dieléctricos y espectros de transmitancia. Por ejemplo, como se observa en la figura 4 g, el espectro de absorción de reflectancia difusa (DRS UUV-Vis, las nanopartículas del sulfuro de indio exhiben una absorción significativa de hasta 650 nm. En la región de luz de NIR que se muestra en la figura 4 h, debido a una banda defectuosa localizada en la banda de valencia, se observan picos de absorción a 1440 nm y 2940 nm (Zhang J. y col., 2019).

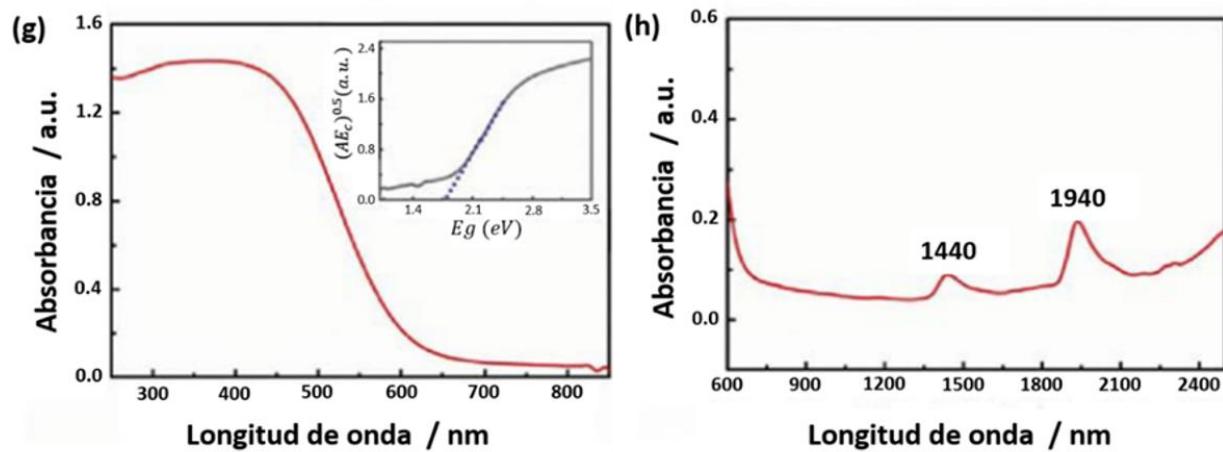


Figura 4. (g) Espectro UV-vis DRS s y (h) Espectro Vis-NIR DRS de nanopartículas de sulfuro de indio (In_2S_3) (Zhang J. y col., 2019).

La banda de energía puede verse impactada por desviaciones estequiométricas por efecto del tamaño cuántico, densidad de dislocaciones y el desorden en los límites de grano (Salem Y. B. y col., 2018). En la figura 5 podemos ver una absorción máxima para nanopartículas de sulfuro de indio de 350 nm que refleja la banda prohibida de esa nanopartícula (Hasaholalu-Balakrishna U. y col., 2017).

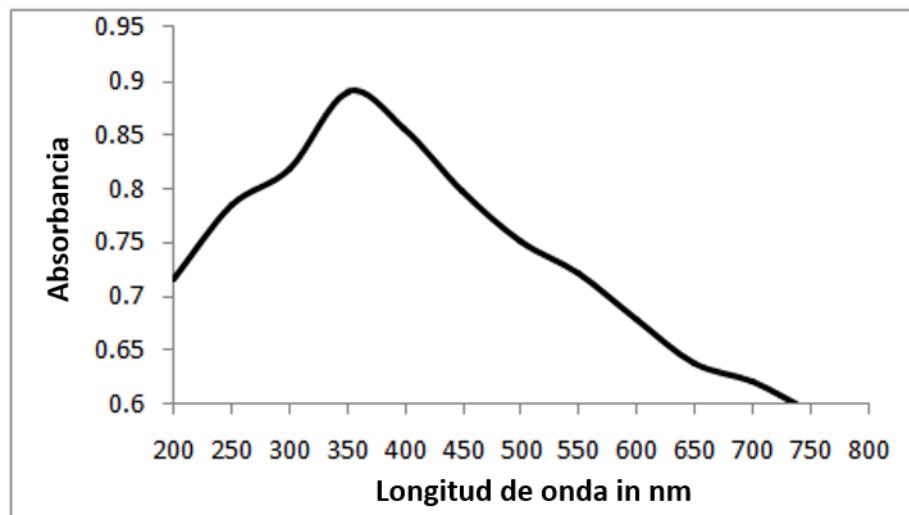


Figura 5. Espectro UV-Visible de nanopartículas de sulfuro de indio (In_2S_3) (Hasaholalu-Balakrishna U. y col., 2017).

II.7.4. Dopaje del sulfuro de indio

El dopaje que como ya se mencionó, es la introducción de impurezas que mejora la respuesta espectral de un photocatalizador y favorece la eficiencia photocatalítica de los semiconductores. Básicamente se provoca la división del campo cristalino en la estructura reticular del anfitrión generando nuevos niveles de energía que influirán en el coeficiente de absorción y movimiento de los electrones (Zhang J. y col., 2019). El dopaje In_2S_3 produce materiales con propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas excepcionales que se pueden ajustar mediante la concentración del ion huésped (Chander S. y col., 2015; Mathew M., 2019).

El sulfuro de indio (In_2S_3) es un semiconductor de tipo n que tiene un excelente rendimiento optoelectrónico gracias a su estructura de espinela defectuosa. Una de las formas de mejorar las propiedades de este semiconductor es adicionando como dopantes a los metales de transición como los 3d (Kraini M. y col., 2017).

II.8. Fotodegradación del 2, 4-diclorofenoxyacético (2, 4D)

El uso generalizado de herbicidas como el ácido 2,4-diclorofenoxyacético (2,4-D) en la agricultura junto con residuos industriales ha levantado alarmas ecológicas y sanitarias por sus efectos adversos sobre las masas de agua. Entre varios agroquímicos, el 2,4-D es conocido por su toxicidad y su potencial para causar mutaciones. Si bien varios métodos como la adsorción, la oxidación térmica, la degradación electroquímica y la biodegradación tienen deficiencias a la hora de abordar la cuestión de erradicar este contaminante recalcitrante de los cuerpos de agua. Por otro lado, la degradación photocatalítica, una técnica avanzada, ha surgido como una solución prometedora mediante el uso de sustancias químicas método de oxidación para descomponer el complejo 2,4-D, proporcionando un medio eficaz para salvaguardar los ecosistemas de su impacto nocivo (Sánchez O. y col., 2020).

III. OBJETIVOS

III.1. General

Desarrollar calcogenuros de Ba_2ZnSe_3 , $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopados con Ba como fotocatalizadores para aplicaciones de degradación de tintes y contaminantes orgánicos.

III.2. Específicos

- Obtener polvo de Ba_2ZnSe_3 de fase pura mediante el proceso de solución en la composición deseada.
- Evaluar el efecto del Ba_2ZnSe_3 como fotocatalizador para la degradación de colorantes ampliamente utilizados como el azul de metileno y el amarillo de tartrazina.
- Sintetizar nanocintas prístinas de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopadas con Ba mediante el método de calentamiento en un solo recipiente.
- Analizar la variación en las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las nanocintas $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ con respecto al dopaje con Ba.
- Investigar el potencial del $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopado con Ba como fotocatalizadores en la degradación del herbicida persistente ácido 2,4-diclorofenoxyacético.

IV. METODOLOGÍA

IV.1. Materiales

Cloruro de bario (BaCl_2): 99.9 % de base de metales traza (Sigma Aldrich)

Cloruro de zinc $\geq 97\%$, granular (ZnCl_2), (BAKER ANALYZED ACS, J.T. Baker)

Selenio, polvo, malla -100, $\geq 99.5\%$ de base de metales traza (Sigma Aldrich)

Oleilamina, grado técnico, 70% (Sigma Aldrich)

Metanol, absoluto, 99.8 %, reactivo BAKER ANALYZED grado ACS

Cloroformo, $\geq 99.8\%$, reactivo ACS ANALIZADO POR BAKER (contiene aproximadamente 1% de etanol como conservante), J.T. Baker

Cloruro de indio (III), 98 % (sigma Aldrich)

Azufre en polvo, precipitado, 99.5 %, (Thermo Scientific Chemicals)

IV.2. Métodos

IV.2.1. Síntesis de Ba_2ZnSe_3

Se sintetizó Ba_2ZnSe_3 mediante un proceso de calentamiento en un solo recipiente. Inicialmente, se agregaron 2 mmol de BaCl_2 , 1 mmol de ZnCl_2 y 3 mmol de Se elemental a 50 mL de oleilamina en un matraz de tres bocas de fondo redondo de 100 mL. La mezcla se calentó a 190 °C y después de 40 minutos, se tomó una alícuota. Luego se calentó la mezcla de reacción restante a 250 °C. Después de 150 minutos, la reacción se detuvo y la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente. El procedimiento de lavado fué de acuerdo a Marasamy L. y col., 2022.

IV.2.2. Síntesis de nanocintas γ -In₂S₃ y γ -In₂S₃ dopadas con Ba

Se prepararon nanocintas de γ -In₂S₃ y γ -In₂S₃ dopadas con Ba utilizando un método sencillo de calentamiento en un solo recipiente. En este experimento típico, se midieron 2 mmol de InCl₃, 3 mmol de azufre elemental y 20 mL de oleilamina y se colocaron en un matraz simétrico de fondo redondo (RB) de tres bocas equipado con un agitador magnético, como se muestra en la figura 8. El matraz con los precursores al que se le unió el cuello central a un sistema de reflujo con entrada de agua fría y los otros dos se equiparon con un termopar y suministro de gas nitrógeno para monitorear la temperatura y erradicar la formación de radicales libres durante la reacción, respectivamente. Luego, la reacción química se fijó a 200 °C durante 2 horas, donde se observó un cambio de color de transparente a amarillo, lo que indicó la formación de nanocintas prístinas de γ -In₂S₃. Después, la reacción se terminó retirando el recipiente de reacción de la manta calefactora, seguido de enfriamiento. Luego, la mezcla de reacción se lavó con una cantidad igual de etanol y cloroformo mediante centrifugación a 4000 rpm durante 10 minutos. Se decantó el sobrenadante con disolventes y subproductos; el material se recogió y lavó tres veces con el mismo procedimiento para obtener el producto más puro. A continuación, el producto final se secó a 100 °C durante 30 minutos en una estufa. Posteriormente, las nanocintas γ -In₂S₃ dopadas con Ba se sintetizaron utilizando el mismo procedimiento añadiendo 2% atómico de BaCl₄.

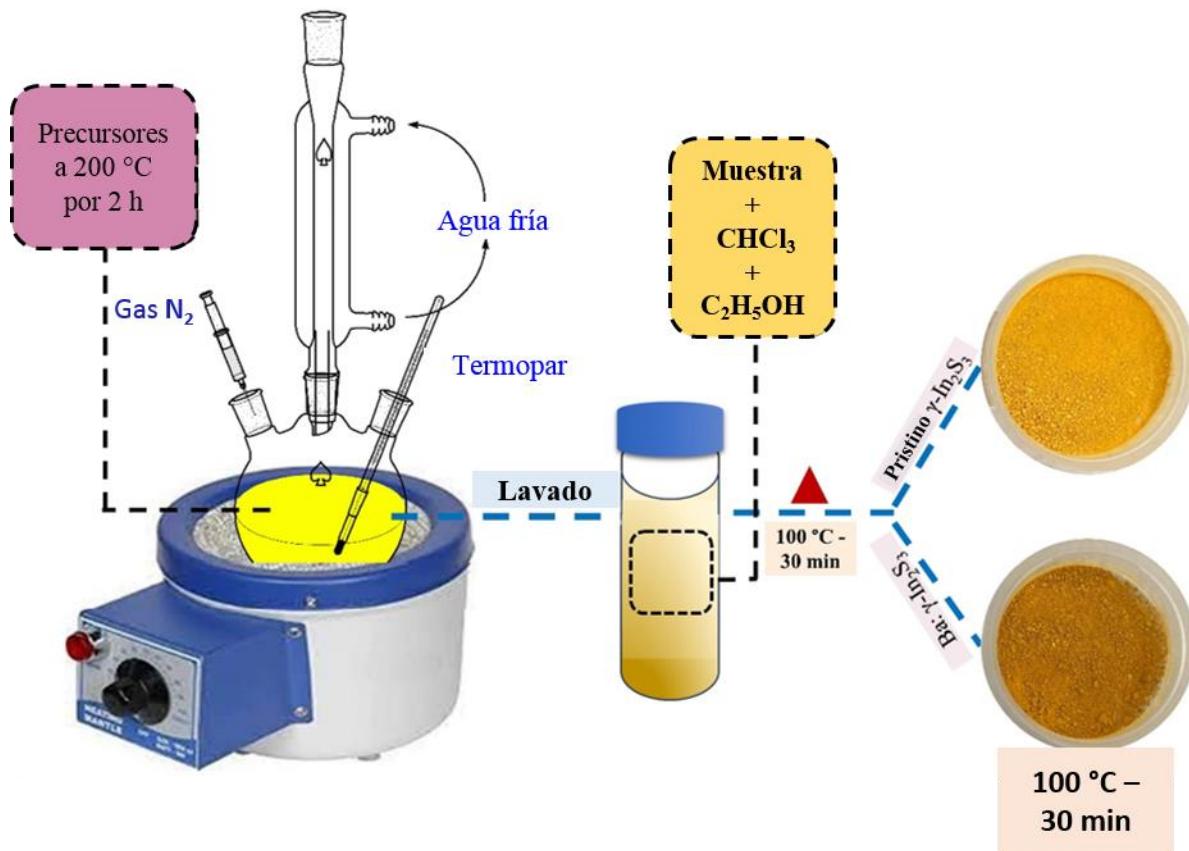


Figura 6. Síntesis de nanocintas de sulfuro de indio fase gamma (γ -In₂S₃) y sulfuro de indio fase gamma (γ -In₂S₃) dopadas con Ba mediante un método de calentamiento en un solo recipiente.

IV.2.3. Actividad fotocatalítica del sulfuro de indio

Para investigar el rendimiento fotocatalítico de las nanocintas γ -In₂S₃ y γ -In₂S₃ dopadas con Ba, se realizaron experimentos de degradación fotocatalítica del 2,4-D en solución acuosa bajo una fuente de luz UV con una intensidad de 9 vatios (lámpara germicida). Los experimentos se realizaron en un sistema cerrado con tres lámparas germicidas distribuidas equiláteramente y centradas con un tubo de cuarzo cuidadosamente sujeto. Para el experimento, se mezclaron 30 mg de γ -In₂S₃ en 60 mL de solución de 2,4-D con una concentración inicial de 40 ppm en un tubo cilíndrico de cuarzo equipado con un agitador magnético. La solución suspendida se mantuvo en un ambiente oscuro durante 120 minutos con agitación continua antes de la

irradiación con luz UV para obtener el equilibrio de adsorción-desorción. Una vez que el sistema se iluminó con luz UV, secuencialmente, se tomaron alícuotas de 3 mL en un intervalo de 30 minutos utilizando una jeringa con filtro de microporos y fueron centrifugados durante 10 minutos a 3500 rpm para erradicar la interferencia del photocatalizador durante las mediciones de absorbancia. La degradación del 2,4-D en presencia de γ -In₂S₃ bajo irradiación UV fue medida analizando la variación en la intensidad de absorbancia de los picos característicos correspondientes al 2,4-D. Además, la eficiencia de degradación photocatalítica de nanocintas γ -In₂S₃ dopadas con Ba se evaluó mediante un procedimiento similar. Se calculó la eficiencia de degradación photocatalítica para determinar la idoneidad del material.

IV.2.4. Degradación photocatalítica del azul de metileno y amarillo tartrazina

Se utilizó Ba₂ZnSe₃ para degradar azul de metileno y amarillo de tartrazina. En un tubo de cuarzo con 50 mL (1×10^{-5}) de solución de azul de metileno, se agregaron 25 mg de Ba₂ZnSe₃ y se agitó magnéticamente durante 30 minutos en la oscuridad para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Posteriormente, se encendió la lámpara UV y las alícuotas se tomaron a intervalos de 30 minutos durante 4 h para azul de metileno y a intervalos de 10 minutos durante 60 minutos para amarillo de tartrazina. Después de la filtración y centrifugación, las muestras se analizaron mediante espectroscopia UV-Vis.

IV.2.5. Caracterización de los materiales

La estructura cristalina y la orientación cristalina de las muestras se analizó mediante difracción de rayos X (XRD; Smart Lab, RIGAKU) utilizando radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) con un tamaño de paso de 0.04° a 20 mA y 45 kV. Se usó microscopía Raman (DXR3, Thermo Scientific) para obtener espectros Raman de las muestras a temperatura ambiente con una longitud de onda de excitación de 455 nm. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) se obtuvieron utilizando un JSM-7401F (JEOL) a un voltaje de funcionamiento de 3 kV. La composición química de las muestras se analizó mediante espectroscopía de

rayos X de dispersión de energía (EDS) a 6 kV utilizando un detector XFlash 5010 (BRUKER) acoplado con FESEM. La química de la superficie se analizó mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) utilizando un espectrómetro Thermo Scientific K-Alpha suministrado con una fuente de rayos X monocromática Al K α (1486.6 eV). Los espectros de estudio se registraron en un rango de -10 a 1350 eV con una energía de paso y un tamaño de paso de 200 eV y 1 eV, respectivamente. Las propiedades ópticas de las muestras se determinaron utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV2450 a temperatura ambiente. Los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron dispersando ~0.05 mg de las muestras en 2 mL de hexanotiol mediante sonicación durante 3 minutos a 25 Hz.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1 Caracterización de Ba_2ZnSe_3

Los espectros Raman de las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas y tiempos se muestran en la figura 7. A 190 °C durante 40 minutos, se observó un pico distinto con división a 237 cm^{-1} y 243 cm^{-1} (recuadro), correspondiente al modo t-Se del Se (Yannopoulos S. N. y Andrikopoulos K. S., 2004) y al modo fonón superficial del ZnSe (Alikhani N. y col., 2021) respectivamente, confirmando la formación de ZnSe. Esta observación está respaldada aún más por los resultados de EDS, como se muestra en el cuadro 1, que confirma la presencia de Zn y Se con porcentajes atómicos de 48.97 y 51.03, respectivamente. Cuando la temperatura de reacción aumentó a 250 °C y el tiempo de reacción se extendió a 150 minutos, el pico de 237 cm^{-1} disminuyó y el pico en 243 cm^{-1} se desplazó a 247 cm^{-1} , lo que indica la presencia de interacción Ba-Se (Jana S. y col, 2019; Choi K. S. y Kanatzidis M. G., 2001) y la transformación de ZnSe en Ba_2ZnSe_3 mediante la incorporación de Ba^{2+} en la red cristalina de ZnSe. El análisis EDS también apoyó la formación de Ba_2ZnSe_3 con una composición específica (2.05:1:3.17) a 250 °C durante 150 minutos, como lo indica la presencia de Ba, Zn y Se en porcentajes atómicos de 32.9, 16.1 y 51.0. respectivamente, como se muestra en el cuadro 1. Además, la nitidez del pico Raman a 247 cm^{-1} y la presencia de bandas de segundo y tercer orden a 496 cm^{-1} y 745 cm^{-1} , respectivamente, significan indican los fuertes efectos ópticos no lineales y la cristalinidad de Ba_2ZnSe_3 . En resumen, los análisis Raman y EDS confirmaron la formación exitosa de Ba_2ZnSe_3 . Por lo tanto, la muestra sintetizada a 250 °C durante 150 minutos fue seleccionada para su posterior análisis.

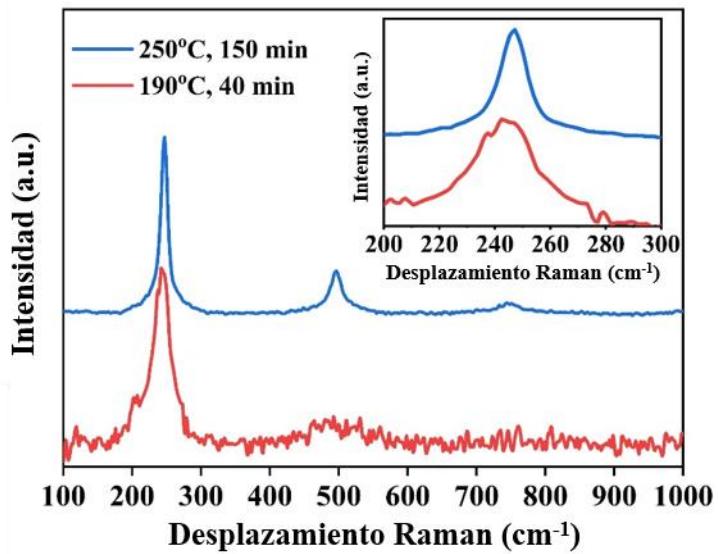


Figura 7. Espectros Raman de Ba_2ZnSe_3 sintetizados a 190 °C-40 minutos y 250 °C-150 minutos.

Cuadro 1. Composiciones EDS de muestras sintetizadas a 190 °C durante 40 min y 250 °C durante 150 min.

Condiciones Experimentales	Elemento	Átomo %
190 °C-40 min	Ba	0.00
	Zn	48.97
	Se	51.03
250 °C-150 min	Ba	32.90
	Zn	16.10
	Se	51.00

En la figura 8 (a) se muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) del polvo de Ba_2ZnSe_3 sintetizado a 250 °C durante 150 minutos. Los picos de difracción observados en el patrón se alinean perfectamente con los de Ba_2ZnSe_3 , como se informa en la literatura (Uddin A. y col., 2020). El patrón obtenido corresponde a la estructura cristalina ortorrómbica con grupo espacial Pnma (JCPDS.NO:01-074-0132) (Alhammadi S. y col., 2021). Sorprendentemente, no se detectaron picos

adicionales indicativos de fases secundarias, lo que confirma la presencia de Ba_2ZnSe_3 monofásico. Las propiedades ópticas del polvo de Ba_2ZnSe_3 se investigaron mediante espectroscopia UV-Vis. El espectro de absorción (figura 8 b) demuestra la absorción que comienza en la longitud de onda del infrarrojo cercano (NIR) y aumenta progresivamente hacia la región ultravioleta (UV). La energía de banda prohibida (2.74 eV) se determinó utilizando un gráfico Tauc extrapolando la porción lineal de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$. El valor de banda prohibida obtenido concuerda bien con la literatura (Uddin A. y col., 2020). La morfología del polvo de Ba_2ZnSe_3 se investigó utilizando imágenes FESEM a bajas y altas magnificaciones, como se muestra en la figura 8 c-d. Estas imágenes revelan cristales de forma irregular, aglomerados en grandes grupos, que muestran una distribución de tamaño no homogénea que oscila entre 350 y 800 nm. Esto sugiere que las variaciones en tamaño y forma podrían estar influenciadas por los mecanismos de nucleación y crecimiento de Ba_2ZnSe_3 , ya que cada elemento tiene una electronegatividad, polarizabilidad y estados de oxidación diferentes (Zhang J. y col., 2019; Pistor P. y col., 2016). Se realizó el mapeo EDS, como se muestra en la figura 8 f-h, donde se observó una distribución uniforme de Ba, Zn y Se en toda la muestra, lo que indica la homogeneidad del material.

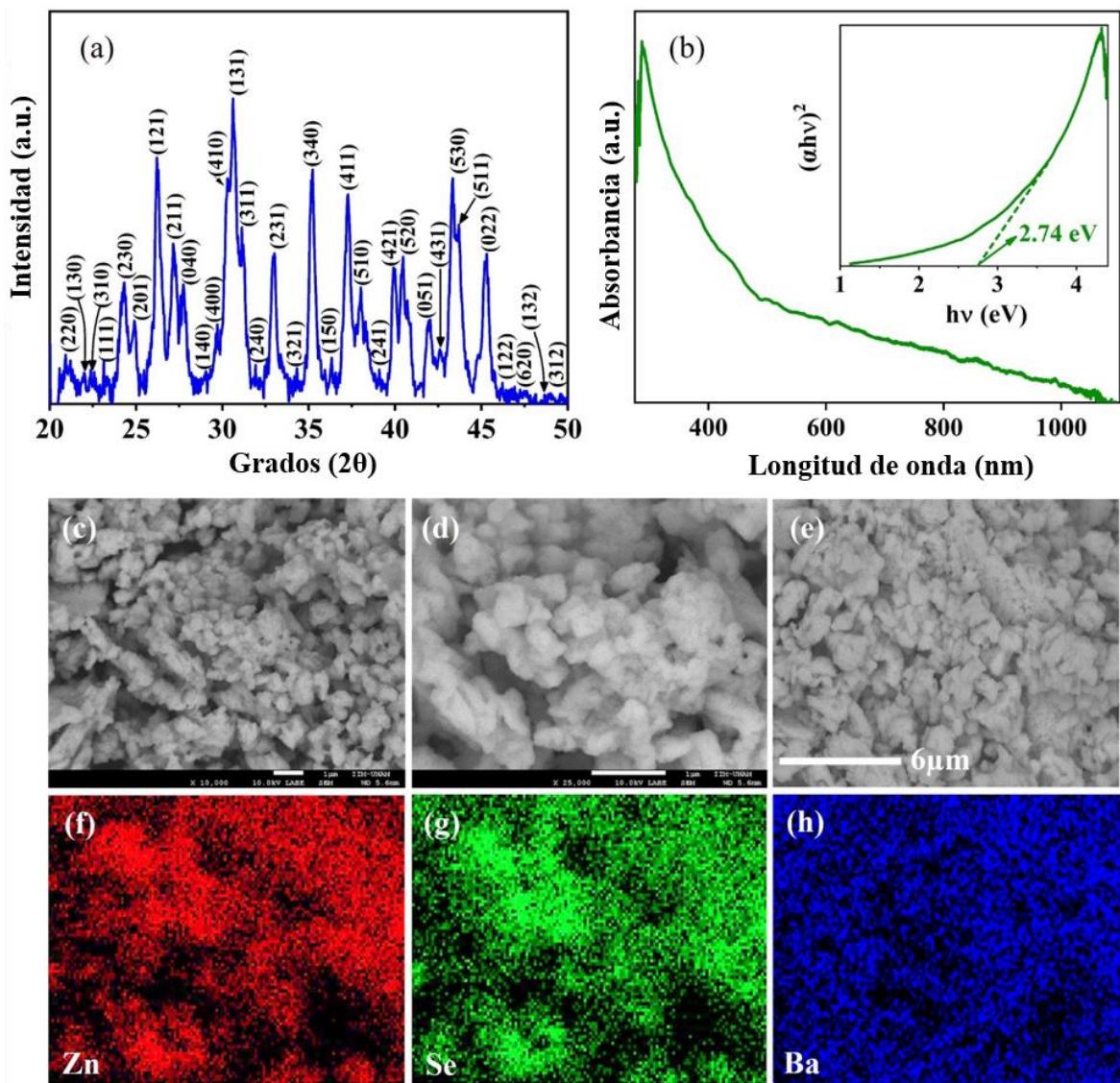


Figura 8. (a) patrón XRD, (b) espectro de absorbancia y gráfico Tauc (recuadro), (c-d) imágenes FESEM y (e-h) mapeo elemental del Ba_2ZnSe_3 .

V.2 Degradación del azul de metileno y amarillo tartrazina

Se examinó la idoneidad de Ba_2ZnSe_3 como photocatalizador para la degradación de los colorantes azul de metileno y amarillo tartrazina. Los resultados se ilustran en las figuras 9 a y b, donde se observa una disminución notable en la intensidad de la absorbancia en función del tiempo debido a la reducción de la concentración, lo que sugiere una degradación progresiva de los colorantes. Las figuras 9 c y d muestran gráficos del cambio en la concentración a lo largo del tiempo para azul de metileno y

amarillo tartrazina y sus respectivas eficiencias de degradación. La eficiencia de degradación se calculó utilizando la siguiente relación:

$$\text{Eficiencia de degradación (\%)} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Donde C_0 y C representan las concentraciones del tinte inicial y variable, A_0 y A denotan la absorbancia inicial y variable, respectivamente.

El azul de metileno se degradó en un 97% en 240 minutos, mientras que el amarillo tartrazina se degradó en un 99% en 60 minutos. Los estudios de equilibrio de adsorción-desorción realizados en la oscuridad revelaron que el 8% del azul de metileno y el 43% de amarillo tartrazina fueron adsorbidos en Ba_2ZnSe_3 durante la fase oscura, lo que sugiere que una mayor capacidad de adsorción contribuyó significativamente a una mejor eficiencia de degradación. En particular, el 60% de la degradación del amarillo tartrazina ocurrió dentro de los primeros 10 minutos, lo que indica el rápido potencial de degradación de Ba_2ZnSe_3 .

La cinética de pseudo primer orden y las constantes de velocidad aparentes de primer orden se determinaron utilizando la siguiente relación:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = -k_{\text{app}} t \quad (2)$$

Donde t denota el tiempo y k_{app} representa la constante de velocidad aparente de primer orden.

La figura 9e y f muestran un ajuste lineal de $\ln (C_0/C)$ frente al tiempo donde la pendiente da un valor de k_{app} de 0.0148 min^{-1} y 0.0486 min^{-1} para el azul de metileno y amarillo tartrazina, respectivamente.

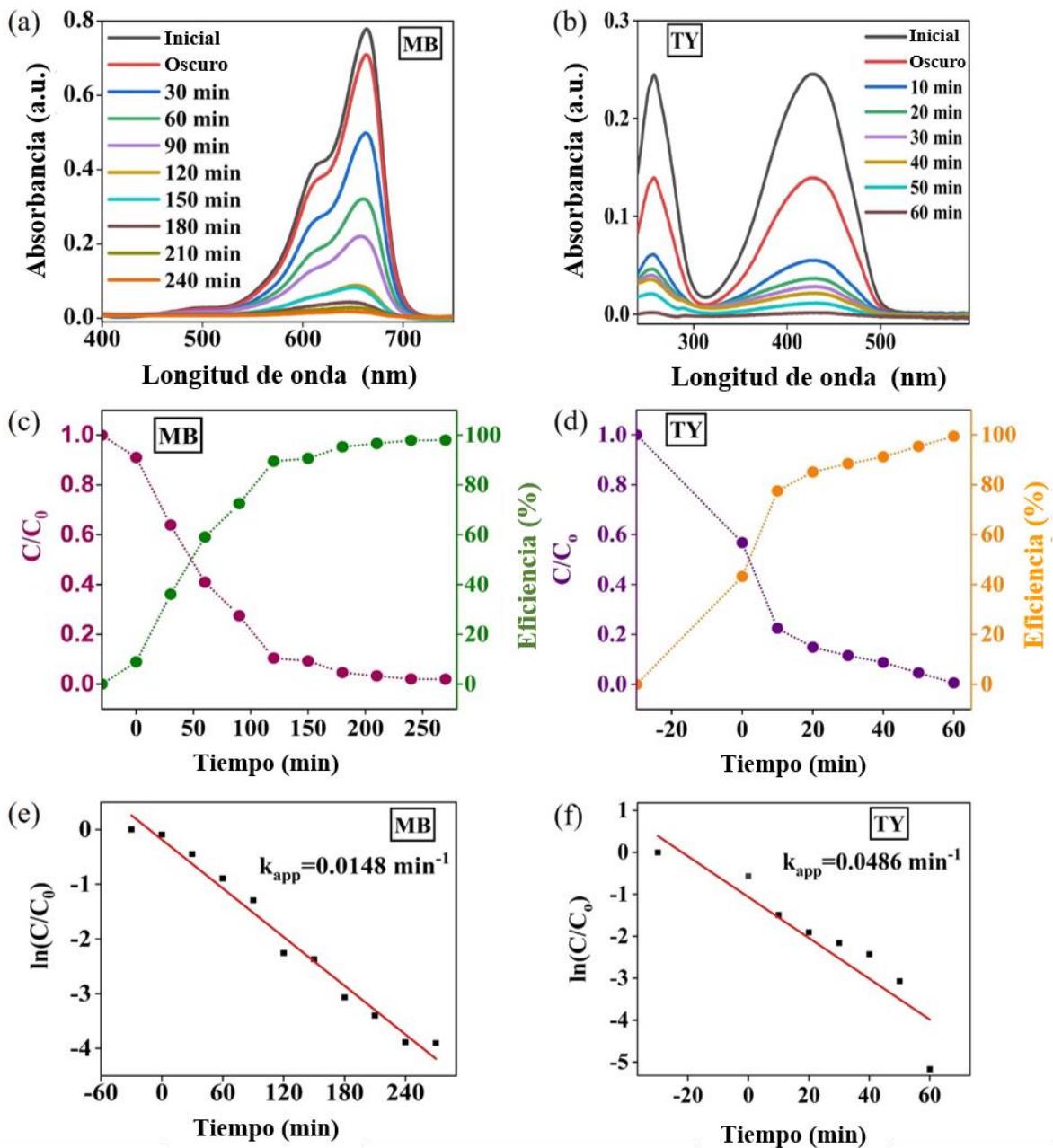
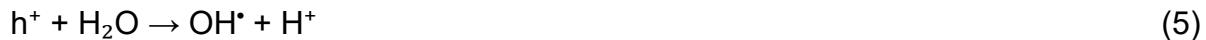


Figura 9. (a, b) Espectros de absorbancia, (c, d) C/C_0 y eficiencia en función del tiempo, y (e, f) $\ln(C/C_0)$ con respecto al tiempo del Ba_2ZnSe_3 .

El mecanismo de degradación fotocatalítica se ilustra esquemáticamente en la figura 10. Al ser iluminados con luz ultravioleta, los electrones fotogenerados (e^-) y (h^+) reaccionan con moléculas de oxígeno (O_2) y agua (H_2O) para formar especies reactivas de oxígeno (ROS) mediante las siguientes reacciones:



Colorantes (azul de metíleno/amarillo tartrazina) + ROS → Productos degradados
(7)

Los radicales hidroxilo (OH^\bullet) y los iones superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) actúan como ROS que atacan los enlaces químicos de los colorantes reducidos, provocando su degradación en moléculas más pequeñas y menos complejas.

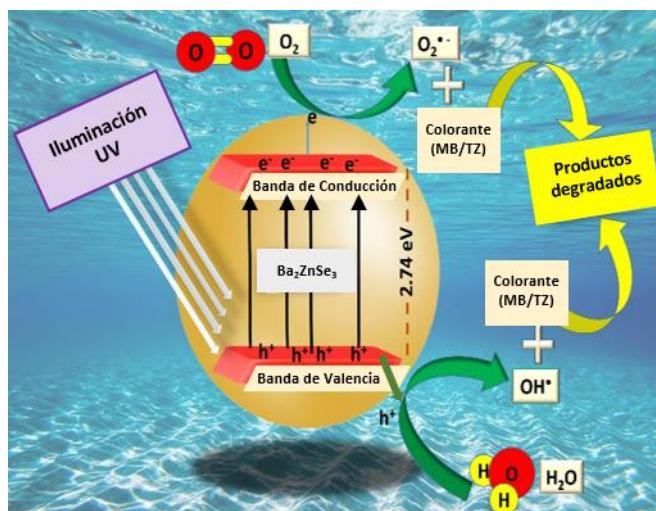


Figura 10. Diagrama esquemático de los mecanismos de degradación de los tintes MB y TY.

La eficiencia fotocatalítica del polvo de Ba_2ZnSe_3 en la degradación de MB y TY supera la literatura existente que reporta solo un 20 % de degradación de RhB en 240 min (Zhou M. y col., 2016). Esto resulta muy prometedor para la remediación ambiental y su eficacia como fotocatalizador para la degradación de colorantes.

V.3 Caracterización por difracción de rayos X de nanocintas prístinas γ - In_2S_3 y γ - In_2S_3 dopadas con Ba

Los patrones de DRX se muestran en la figura 11 (a) para obtener una vista más clara de la estructura cristalina y la orientación del γ - In_2S_3 puro y del γ - In_2S_3 dopado con Ba. Los picos distinguibles observados en 2θ de 19.3, 27.54, 30.8, 47.96 y 55.96° correspondientes a los planos cristalinos (012), (110), (113), (300) y (1010) están indexados al γ - In_2S_3 hexagonal que concuerda con la casiterita (tarjeta JCPDS no. 33-0624) confirmando su fase de síntesis pura (Zhang J. y col., 2021; Guillemeney L. y col., 2022). En comparación con el pristino γ - In_2S_3 , los picos de difracción del γ - In_2S_3 dopado con Ba se desplazaron a los ángulos inferiores de 2θ . La vista ampliada del pico del plano (300) se muestra en la figura 11 (b), donde observamos un cambio de pico de 47.96 ° a 47.71 °, lo que indica la distorsión de la red cristalina en pristino γ - In_2S_3 (Alsulamei A. y Timoumi A., 2022). La posible razón podría explicarse por la diferencia en los radios iónicos más grandes de los iones Ba^{2+} (215 pm) en comparación con los iones In^{3+} (142 pm) lo que corresponde a una expansión en el volumen de la celda unitaria, lo que significa su dopaje efectivo en las redes cristalinas del γ - In_2S_3 . (Chen Y. X. y col., 2019; Dietrich M. K. y col., 2015).

Además, se calcularon varios parámetros estructurales, incluyendo el tamaño de cristalito (D), la densidad de dislocación (δ) y la microdeformación (ϵ), tanto para el γ - In_2S_3 puro como para el plano más prominente (300) de γ - In_2S_3 dopado con Ba.

El tamaño de los cristalitos (D) se estimó utilizando la fórmula de Debye Scherrer (Ec. 8)

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

donde λ es la longitud de onda de rayos X de 1.5405 Å, β es el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) en radianes y θ es el ángulo de difracción en grados (Kennedy A. y col., 2022). Se observó un aumento en D de 21.06 a 43.15 nm después de dopar γ - In_2S_3 pristino con Ba, lo que podría atribuirse al estiramiento de la red como

resultado de una mayor energía de la red y la fuerza impulsora para el crecimiento cristalino (Yao W. y col., 2022).

La densidad de dislocación (δ) se calculó utilizando la ecuación (9) ya que determina el número de defectos en la unidad de los cristales (Alsulamei A. y Timoumi A., 2022; Kraini M. y col., 2015).

$$\delta = \frac{1}{D} \text{ líneas/m}^2 \quad (9)$$

Después de dopar el prístino γ - In_2S_3 con Ba, δ disminuyó de 2.26 a 0.54 líneas/m². Esto puede estar asociado con un aumento en D, que complementa la disminución efectiva de los defectos cristalinos.

Los valores de microdeformación (ε) se calcularon utilizando la ecuación (10), que generalmente induce un desplazamiento en la posición de los picos de difracción (Tiss B. y col., 2021) ε denota el cambio en D con respecto a las variaciones en el espaciado de la red, y observamos una disminución considerable en los valores de ε de 1.65 a 0.80 con respecto al dopaje con Ba.

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (10)$$

En resumen, podemos inferir que D aumenta para γ - In_2S_3 dopado con Ba debido al mayor radio atómico de Ba. Además, δ y ε disminuyen con un aumento en D. Por lo tanto, es evidente que δ y ε son inversamente proporcionales a D.

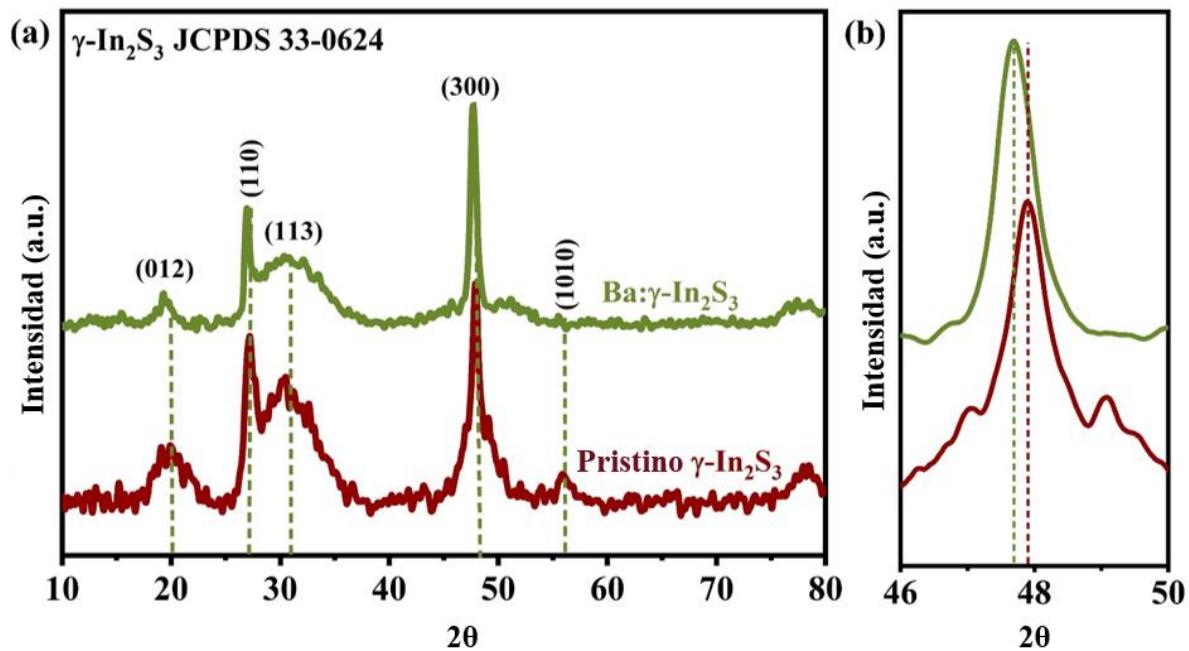


Figura 11. (a) Los patrones de XRD de γ -In₂S₃ prístino y γ -In₂S₃ dopado con Ba y (b) Vista ampliada del plano (300).

V.4 Espectroscopía Raman

El espectro Raman en la figura 12 muestra tres picos característicos a 125.10 cm⁻¹, 190.34 cm⁻¹ y 293.12 cm⁻¹, correspondientes a los modos de vibración hexagonales del pristino γ -In₂S₃. La fase γ de In₂S₃ pertenece al grupo espacial R3̄C y a la simetría del grupo de puntos D_{3d} (Horani F. y Lifshitz E., 2019). Anticipando el espectro Raman con respecto a la simetría del grupo de puntos D_{3d}, podemos esperar siete modos de vibración. Según las percepciones teóricas, las representaciones irreducibles (Γ) para los modos vibratorios de una molécula consistentes con la simetría de grupo de puntos D_{3d} se especifican como $\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 4E_u + 5E_g$. Aquí, los dos modos activos Raman son $2A_{1g} + 5E_g$, el resto permanece inactivo en Raman. El principio grupo-teórico podría justificar esto: los modos $2A_{1u}$ y $4E_u$ son Raman inactivos ya que no hay centro de simetría, además los modos $3A_{2g}$ y $2A_{2u}$ son Raman inactivos ya que no hay un plano espejo aplicable perpendicular al eje principal. Por lo tanto, dos vibraciones activas Raman en modo A_{1g} y cinco vibraciones activas Raman en modo $5E_g$, dando lugar a siete vibraciones activas Raman como se

muestra en la figura 12. Notamos un corrimiento al rojo para $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopado con Ba desde el prístino $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$. Este comportamiento está notablemente relacionado con el mayor radio atómico de los iones Ba^{2+} que de los iones In^{3+} , como se mencionó anteriormente en el XRD. La colalescencia de iones Ba^{2+} en la estructura cristalina da lugar a un estiramiento del enlace In-S, lo que en última instancia induce desplazamientos en los picos del espectro Raman (Pulipaka S. y col., 2019). Por lo tanto, confirma aún más el dopaje exitoso de iones Ba^{2+} en la red cristalina de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$.

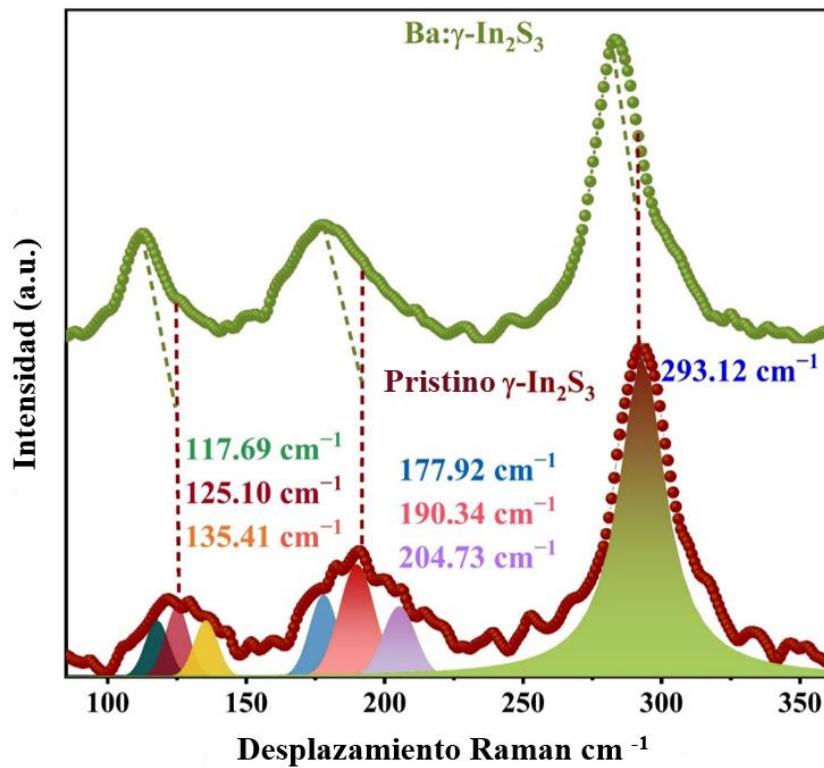


Figura 12. Espectros Raman de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopado con Ba.

V.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

XPS aporta más información sobre la química de la superficie de las muestras sintetizadas. XPS se considera una de las herramientas de caracterización más ventajosas para estudiar los estados químicos del material. En este estudio, exploramos los estados elementales de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ puro y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopado con Ba. El

estudio XPS (figura 13 a) indicó la presencia de In, S, C y O en γ -In₂S₃, mientras que la existencia de In, S, Ba, C y O se confirmaron en γ -In₂S₃ dopado con Ba como se esperaba. Los espectros XPS de alta resolución de los niveles centrales de In 3d, S 2p y Ba 3d obtenidos de γ -In₂S₃ puro y γ -In₂S₃ dopado con Ba se muestran en la figura 15 b-d y se explican a detalle a continuación. En la figura 13 b se muestran los espectros XPS de alta resolución del estado S 2p. Dado que la separación espín-órbita es relativamente pequeña, la señal S 2p se desconvolucionó mediante el uso de un procedimiento de ajuste basado en principios físicos; específicamente, se impusieron restricciones en las relaciones de área de pico, junto con la división espín-órbita (Hamui L. y col., 2023). En particular, la relación del área de los picos se restringió por la condición $2J + 1$, donde $J = l + s$ es el número cuántico de momento angular total, y l y s ($s = \pm 1/2$) representan los números cuánticos de momento angular orbital y de espín, respectivamente (Pérez-González M. y Tomás S. A., 2023). Como resultado, los componentes S 2p_{3/2} y S 2p_{1/2} se determinaron a 161.2 y 162.3 eV, respectivamente, con una separación por interacción espín-órbita de 1.1 eV (Alhammadi S. y col., 2021; Prajapati B. y col., 2019). En la figura 13 c, los espectros XPS muestran dos picos prominentes a 444.7 y 452.2 eV correspondientes a In 3d_{5/2} e In 3d_{3/2}, respectivamente, con una división de espín-órbita de 7.5 eV (Alhammadi S. y col., 2021). En la figura 13 d, los picos correspondientes a las energías de enlace de Ba 3d_{5/2} y 3d_{3/2} fueron bien reconocidos a 780.2 y 795.4 eV, respectivamente, con una separación de energía de 15.2 eV confirmando la presencia de iones Ba³⁺ en γ -In₂S₃ dopado con Ba, lo que significa su dopaje efectivo (Yadav A. A. y col., 2018). La figura 13 c aclara un desplazamiento hacia el rojo en la energía de enlace de In 3d después del dopaje con Ba, como la electronegatividad de Ba (0.89) es mucho menor que In (1.78), aumenta la densidad electrónica alrededor de los átomos de In, como consecuencia, habrá una disminución en la energía de enlace. Otros factores influyentes podrían ser el efecto de carga sobre la superficie del material y el cambio en el efecto de apantallamiento dando lugar a movimientos en la banda de valencia (Prajapati B. y col., 2019; Zhang J. y col., 2009; Zhang J. y col., 2021).

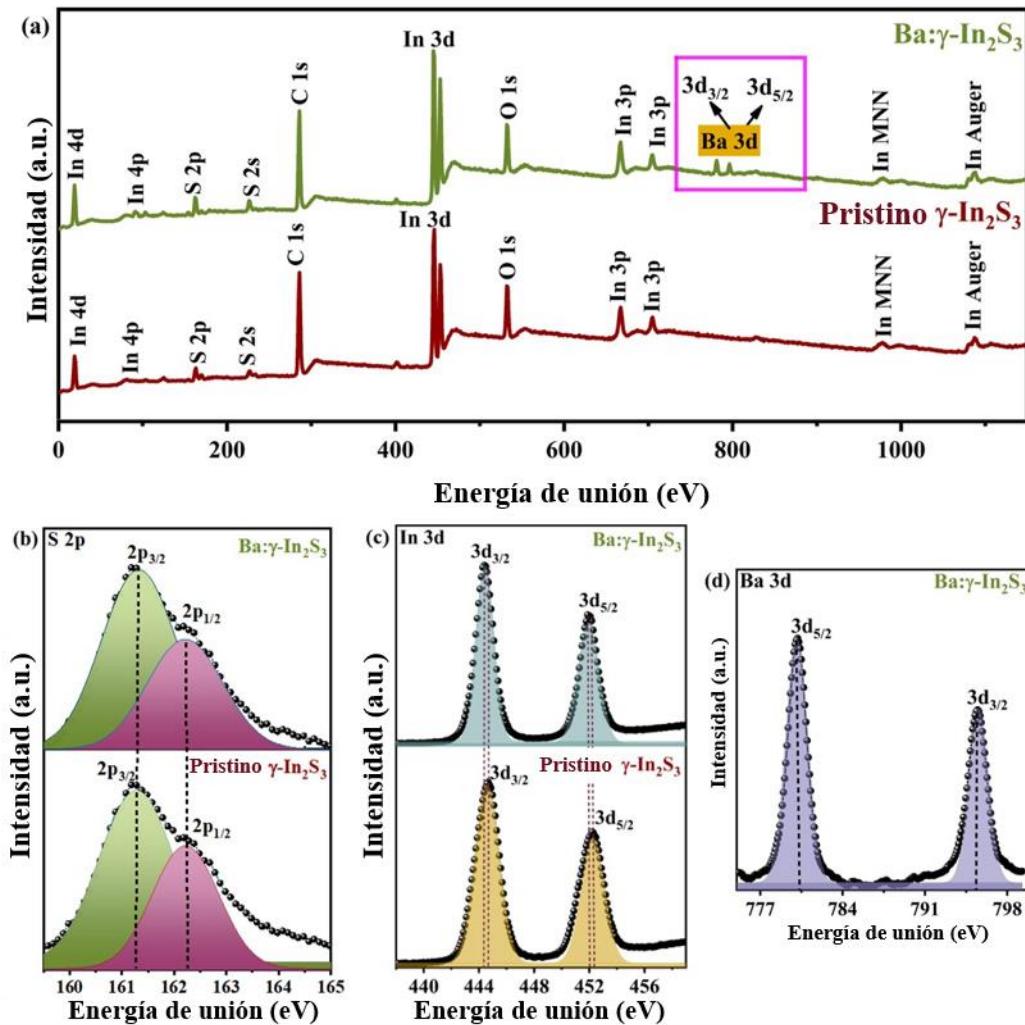


Figura 13. (a) Estudio XPS de γ -In₂S₃ prístino y γ -In₂S₃ dopado con Ba. Espectros XPS de alta resolución de los niveles centrales (b) S 2p, (c) In 3d y (d) Ba 3d.

V.6 Análisis Morfológico

El análisis FESEM se llevó a cabo para evaluar la morfología característica del prístino γ -In₂S₃ sintetizado y γ -In₂S₃ dopado con Ba, como se presenta en la figura 14. La imagen FESEM a baja magnificación del prístino γ -In₂S₃, como se observa en la figura 14 a, revela la formación de estructuras claramente plegadas en forma de cinta que se superponen entre sí. La figura 14 b, que presenta la imagen FESEM a alta magnificación, muestra que el ancho de las nanocintas es de 60 nm para γ -In₂S₃ prístino. Posteriormente, la figura 14 c muestra que las mismas estructuras

superpuestas en forma de cinta se forman incluso después del dopaje con Ba, y la imagen ampliada en la figura 14 d revela su tamaño incrementado (100 nm). Esta variación en el ancho se debe al aumento en el tamaño del cristalito, lo que concuerda con los resultados de XRD.

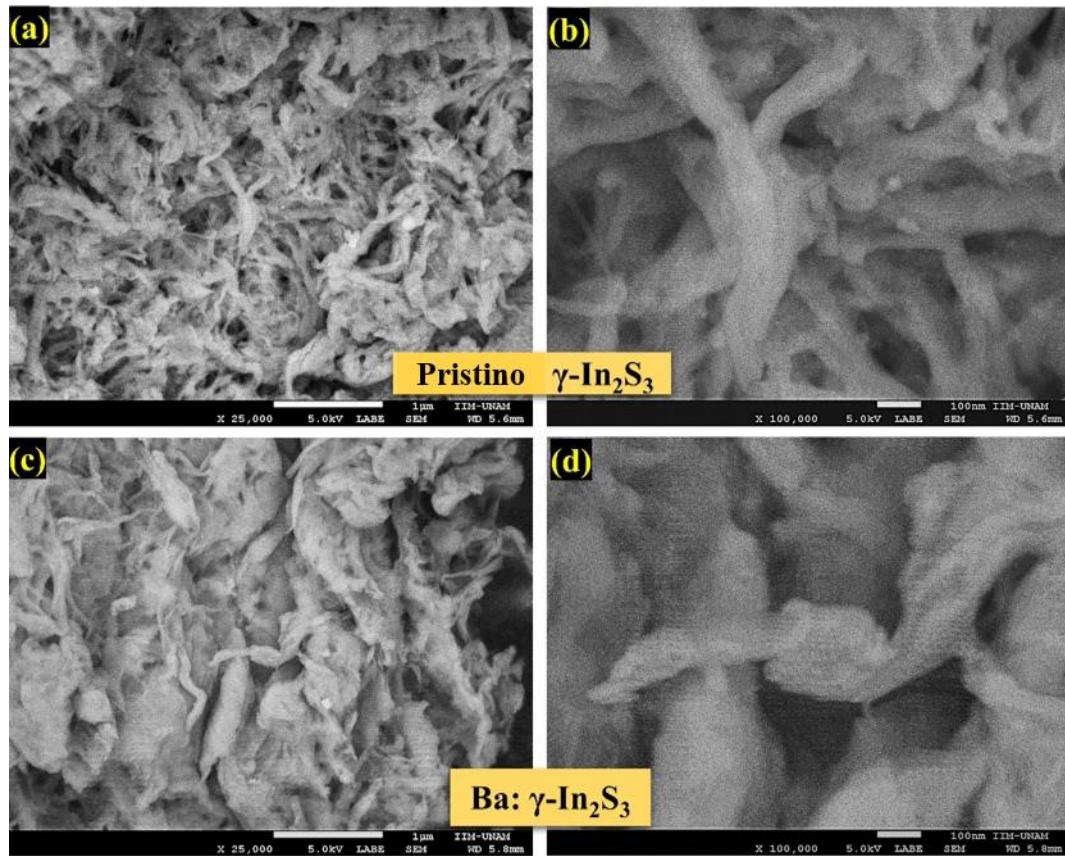


Figura 14. Imágenes FESEM de γ -In₂S₃ prístino (a-b) y γ -In₂S₃ dopado con Ba (c-d).

Además, se realizó EDS para confirmar la composición elemental de las nanocintas prístinas sintetizadas de γ -In₂S₃ y γ -In₂S₃ dopadas con Ba. El mapeo elemental se muestra en las figuras 15 a-b, donde los datos EDS se recopilaron del área seleccionada en color magenta, y se muestra la presencia de In, S y Ba. Las figuras 15 c-g muestran la distribución homogénea de estos elementos. Como se muestra en la figura 15 h, en las nanocintas de γ -In₂S₃, las composiciones elementales de In y S fueron del 44.43 y 55.57%, respectivamente. En γ -In₂S₃ dopado con Ba, se observó 2.33% de Ba, mientras que S se redujo a 41.58% e In (56.09%) permaneció

casi igual, como se puede ver en la figura 15 i. Por lo tanto, es evidente que los iones Ba ocuparon las vacantes tras el dopaje.

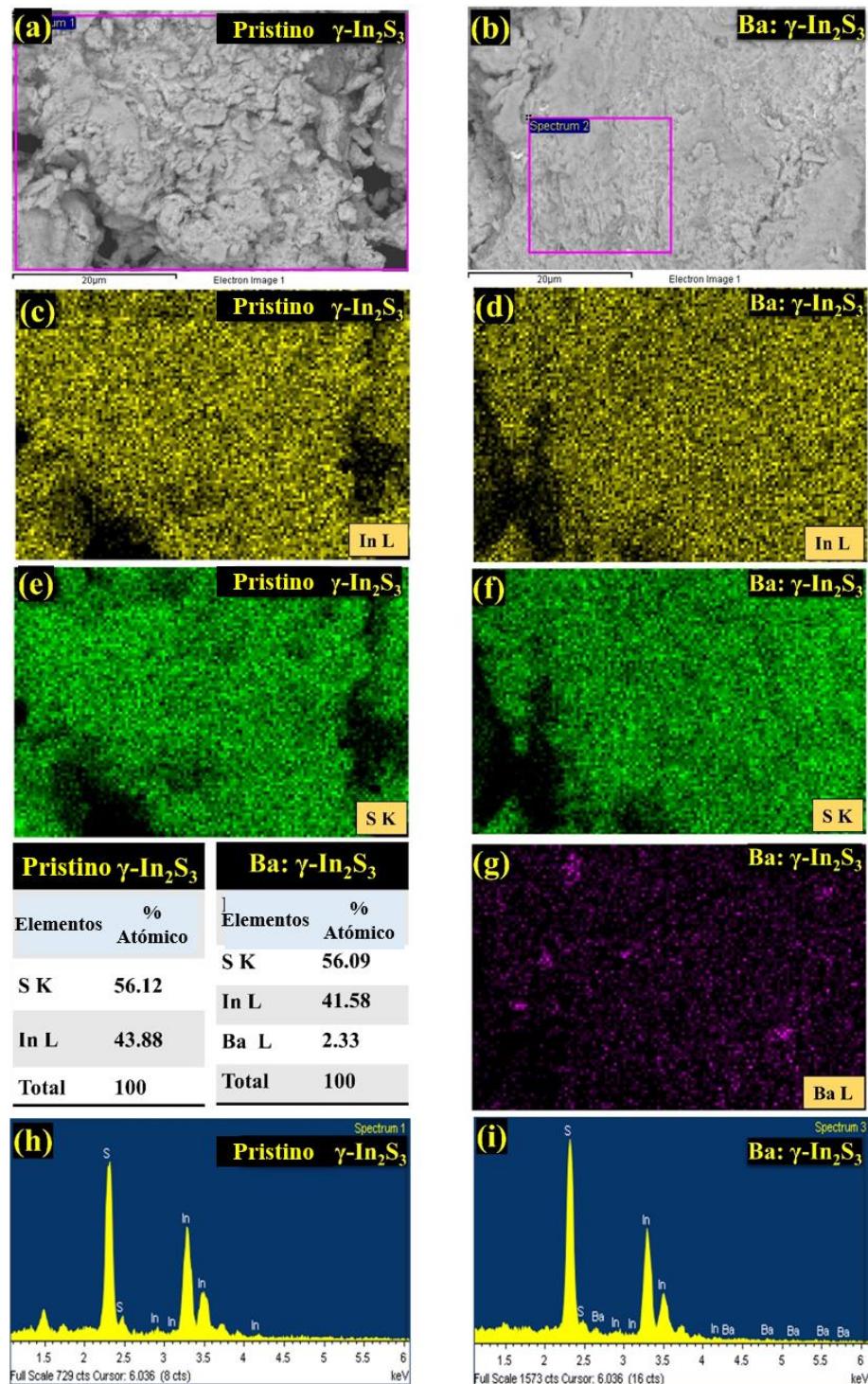


Figura 15. (a) y (b) micrografía FESEM, (c) – (g) mapeo EDS de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ prístino y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopado con Ba, (h) e (i) espectros EDS.

V.7 Análisis Óptico

Es fundamental examinar la brecha de banda de un material para determinar su actividad fotocatalítica en la longitud de onda correspondiente. Los espectros de absorción óptica del γ -In₂S₃ y del γ -In₂S₃ dopado con Ba se muestran en la figura 16 a. Ambos espectros mostraron una fuerte absorción en el UV que disminuye gradualmente, con una cola en las regiones Vis e IR. Se observa un desplazamiento hacia el rojo en la región UV después del dopaje con Ba. El gráfico Tauc se empleó para determinar la energía de banda prohibida óptica (E_g) de γ -In₂S₃ y γ -In₂S₃ dopado con Ba extrapolando las intersecciones del gráfico lineal de $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^2$ como se representa en la figura 16 b y se obtuvo de la siguiente ecuación.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (11)$$

donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón y A es una constante (Aruna-Devi R. y col., 2022). Por lo tanto, se estimó que el E_g directo de γ -In₂S₃ era de aproximadamente 3.66 eV, lo que coincide bien con el valor informado anteriormente (Horani F. y Lifshitz E., 2019). Posteriormente al dopar el prístino γ -In₂S₃ con Ba disminuyó el E_g a aproximadamente 3.06 eV con un desplazamiento batocrómico.

Además, se obtuvieron energías de enlace de 2.04 eV y 1.77 eV para γ -In₂S₃ puro y γ -In₂S₃ dopado con Ba respectivamente, mediante la extrapolación de los espectros de valencia XPS que cruzan el eje x, como se describe en la figura 16 c. Las posiciones de la banda de conducción (E_{CB}) se pueden calcular con la ecuación $E_{CB} = E_g - E_{VB}$ (Alsulamei A. y Timoumi A., 2022). Por lo tanto, se encontró que el E_{CB} era de -1.62 eV y -1.26 eV para γ -In₂S₃ puro y γ -In₂S₃ dopado con Ba respectivamente, como se muestra en la figura 16 d. La causa de la disminución de E_g podría deberse al aumento en la concentración de portadores, que ocupan los estados de energía en la banda de conducción, reduciendo la diferencia de energía entre el orbital

molecular más alto ocupado (HOMO) en la banda de valencia (VB) y el orbital molecular ocupado más bajo ocupado (LUMO) en la banda de conducción (CB) y este fenómeno se denomina estrechamiento de la brecha de banda.

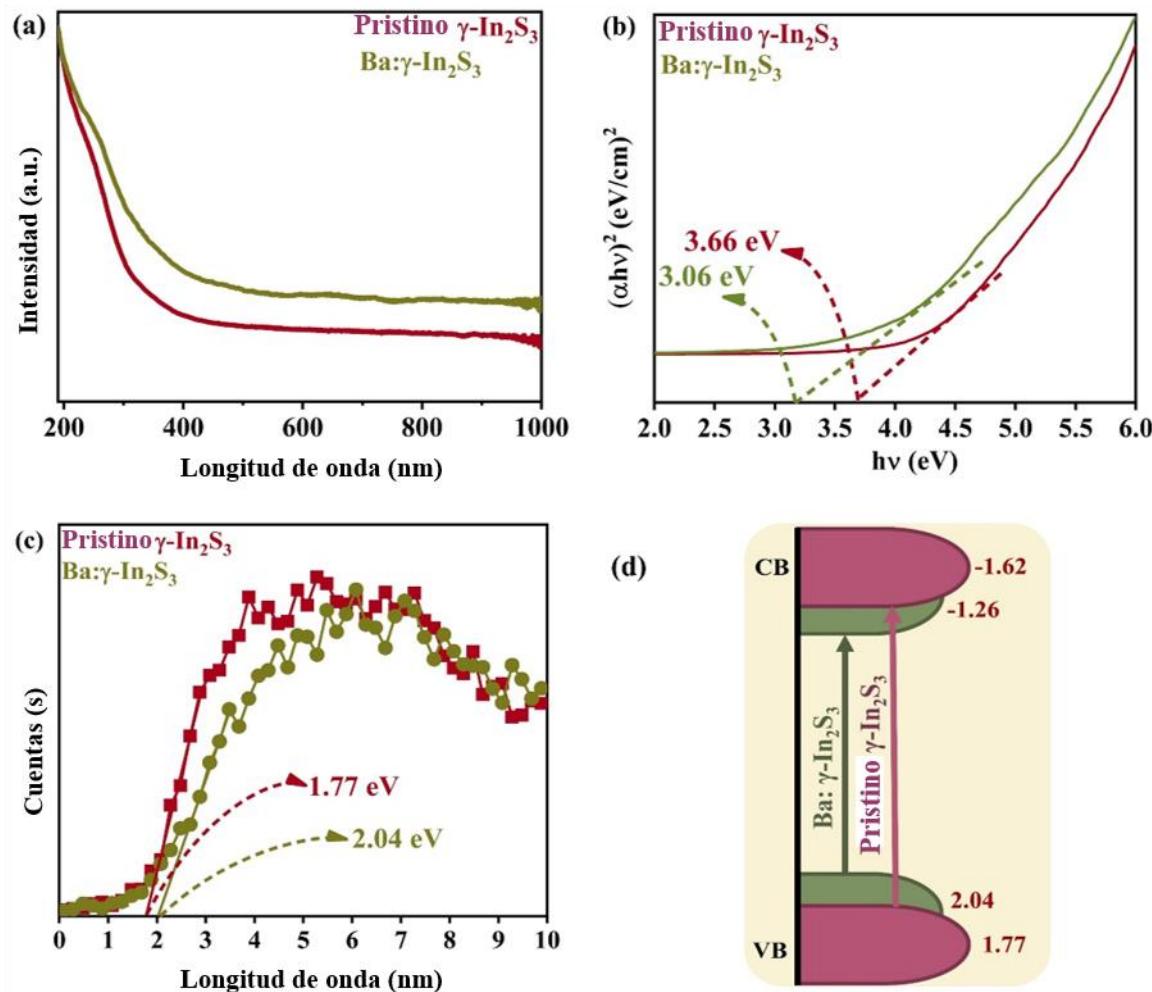


Figura 16. a) Espectros de absorción UV-Vis, b) Gráfico Tauc, c) Espectros de valencia XPS, y d) Ilustración esquemática de la alineación del nivel de energía propuesta para γ -In₂S₃ prístino y γ -In₂S₃ dopado con Ba.

V.8 Degradación fotocatalítica del 2, 4-D

Los espectros de absorción de la degradación de 2,4-D utilizando nanocintas prístinas de γ -In₂S₃ y γ -In₂S₃ dopadas con Ba en función del tiempo de irradiación se muestran en las figuras 17 a y e. En las figuras, observamos tres picos característicos

a 283.6, 229.5 y 201.5 nm correspondientes a los grupos cromóforos del 2,4-D, donde el pico a 283.6 nm se define por las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C-Cl y los picos a 201.5 y 229.6 nm se asignan a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de anillos aromáticos (Carvalho L. M. y col., 2021; Mohamed H. H. y Besisa D. H., 2023). El recuadro muestra el ensanchamiento del pico correspondiente a la descomposición de los enlaces C-Cl. La intensidad de los tres picos característicos disminuyó gradualmente a medida que aumentó el tiempo de irradiación. Se graficó C/C_0 en función del tiempo de irradiación para ambas muestras, como se ilustra en las figuras 17 b y f, donde C es la intensidad de absorbancia después del tiempo de irradiación y C_0 es la intensidad de absorbancia inicial en el tiempo cero. El comportamiento cinético de la descomposición del 2,4-D se calculó utilizando nanocintas prístinas de γ -In₂S₃ y γ -In₂S₃ dopadas con Ba. Se exploró el efecto de la concentración inicial del 2,4-D sobre la degradación photocatalítica de las muestras, y los resultados obtenidos en las figuras 17 c y g, muestran claramente que este procedimiento sostiene un modelo cinético de pseudo primer orden, que se calculó utilizando las siguientes ecuaciones.

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (12)$$

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad (13)$$

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = -kt \quad (14)$$

Además, el gráfico se mejoró con un ajuste exponencial. Utilizando medidas de mínimos cuadrados no lineales de la forma obtenida de la ecuación de velocidad, se calcularon los parámetros cinéticos, el coeficiente de correlación (R^2) junto con la constante de velocidad aparente k_{app} (min^{-1}) con respecto a los tres picos característicos correspondientes a γ -In₂S₃ puro y nanocintas γ -In₂S₃ dopadas con Ba como se muestra en el cuadro 2.

Cuadro 2. Parámetros cinéticos de tres picos característicos correspondientes a la degradación del 2,4-D utilizando nanocintas prístinas de γ -In₂S₃ y γ -In₂S₃ dopadas con Ba.

Muestra	Picos (nm)	k_{app} (min ⁻¹)	R^2
Pristino γ -In ₂ S ₃	201.5	-0.2999 \pm 0.0664	0.9936
	229.6	-0.3901 \pm 0.0499	0.9958
	283.6	-0.426 \pm 0.0632	0.9941
γ -In ₂ S ₃ dopadas con Ba	201.5	-0.6309 \pm 0.2695	0.9740
	229.6	-0.3841 \pm 0.1070	0.9946
	283.6	-0.7262 \pm 0.3575	0.9715

La eficiencia de degradación fotocatalítica (η) se calculó utilizando la siguiente fórmula,

$$\eta = \left\{ 1 - \left(\frac{c}{c_0} \right) \right\} \times 100\% \quad (15)$$

Las figuras 17 d y h muestran η con respecto a los tres picos característicos en función del tiempo de irradiación (Silva R. T. y col., 2022). Se encontró que el η promedio de los tres picos correspondientes a γ -In₂S₃ y γ -In₂S₃ dopado con Ba fue de 77.08 y 94.15% a 210 minutos, respectivamente. El aumento del área superficial se asoció con una degradación fotocatalítica mejorada utilizando nanocintas de γ -In₂S₃ dopadas con Ba. La transferencia de carga consecutiva hacia la suspensión aumenta su disponibilidad para una mejor mineralización del 2,4-D y ayuda en su eficiente degradación en la superficie. Además, el estrechamiento de la brecha de banda puede mejorar potencialmente la eficiencia de la degradación fotocatalítica, ya que una porción mayor de la luz incidente tendrá suficiente energía para promover la excitación de los electrones (Sánchez O. y col., 2020; Carvalho L. M. y col., 2021).

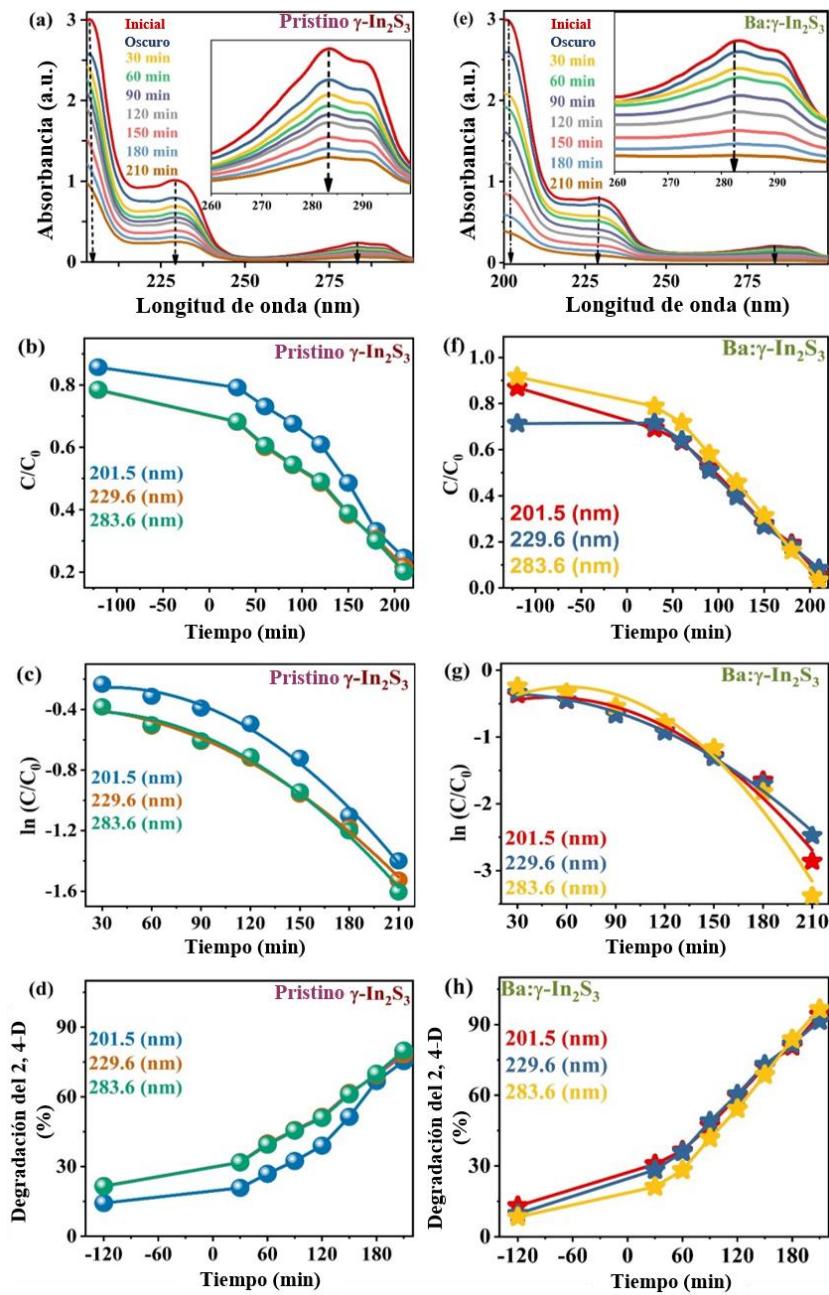


Figura 17. (a) y (e) espectros de absorción UV de la degradación del 2,4-D, (b) y (f) cinética de adsorción del 2,4-D en diferentes tiempos de irradiación, (c) y (g) cinética de pseudo primer orden y (d) y (h) eficiencias de degradación (%) de nanocintas prístinas de γ -In₂S₃ y γ -In₂S₃ dopadas con Ba.

Como se mencionó anteriormente, no existen informes relacionados con la degradación del 2,4-D usando In_2S_3 . El cuadro 3 muestra un resumen de los materiales existentes junto con la cantidad de contaminante, el rendimiento de degradación y el tiempo de irradiación que se han utilizado hasta ahora. Del cuadro, sólo se han explorado algunos materiales a base de calcogenuros, entre los cuales los materiales individuales como el ZnIn_2S_4 , Bi_2S_3 y Co_9S_8 mostraron una eficiencia de fotodegradación del 30, 12 y 15%, respectivamente. Sin embargo, cuando se combinaron con TiO_2 o fuentes de carbono como $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{RGO}$, estos materiales mostraron una mayor eficiencia de fotodegradación. Por ejemplo, considerando TiO_2 , como heterounión con Bi_2S_3 , CuInS_2 , RGO/CuInS_2 y $\text{BiOBr/Bi}_2\text{S}_3/\text{AC}$ las eficiencias de fotodegradación fueron de 89.7, 68, 96.2 y 98%, respectivamente, en 180 minutos, excepto para $\text{BiOBr/Bi}_2\text{S}_3/\text{AC}$ a los 90 minutos. Por otro lado, cuando se tomaron fuentes de carbono como heterounión con 20% ZnIn_2S_4 , 30% ZnIn_2S_4 , $\text{CuInS}_2\text{-TiO}_2$ y 15% Co_9S_8 exhibieron una eficiencia de 91, 92, 96.2 y 100% en 180 minutos, respectivamente.

En el presente estudio, se demuestra la eficiencia de fotodegradación de 77.08 y 94.15% utilizando nanocintas de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ puro y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopadas con Ba, respectivamente, lo que es superior a otros fotocatalizadores individuales reportados hasta ahora. Los hallazgos importantes concluyen firmemente la alta idoneidad de las nanocintas $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopadas con Ba como nuevo fotocatalizador para erradicar el 2,4-D. En el futuro, la eficiencia de la degradación podría mejorarse aún más con un periodo de tiempo más corto, ya sea integrando de manera inteligente las nuevas nanocintas de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopadas con Ba con contrapartes de heterounión o incorporándolas con materiales plasmónicos.

Cuadro 3. Comparación de la fotodegradación del 2,4-D reportada en la literatura usando varios semiconductores basados en calcogenuros como fotocatalizador.

Muestra	Cantidad de fotocatalizador (mg)	Cantidad de 2,4-D (ppm)	Tiempo de irradiación (min)	Eficiencia de degradación (%)	Ref.
ZnIn ₂ S ₄	200	100	180	30	Qiu y col., 2016
20%-ZnIn ₂ S ₄ /g-C ₃ N ₄				91	
ZnIn ₂ S ₄	20	30	180	30	Uddin y col., 2020
30% ZnIn ₂ S ₄ /SO ₃ -g-C ₃ N ₄				92	
Bi ₂ S ₃	-	10	180	38.6	Yang y col., 2014
Mesoporous Bi ₂ S ₃ ball/TiO ₂ heterojunction				89.7	
CuInS ₂ -TiO ₂	-	10	180	68	Liu y col., 2013
RGO/CuInS ₂ -TiO ₂				96.2	
TiO ₂ /BiOBr/Bi ₂ S ₃ /AC	0.6	90	90	98	Alikhani y col., 2021
Bi ₂ S ₃				12	
Co ₉ S ₈	20	100	180	15	Gu y col., 2019
15% Co ₉ S ₈ /g-C ₃ N ₄				100	
FeS/PS	500	50	120	93	Chen y col., 2017
Pristino γ-In ₂ S ₃	30	40	210	77	Trabajo actual
γ-In ₂ S ₃ dopado con Ba	30	40	210	94	Trabajo actual

V.9 Vía de degradación fotocatalítica intrínseca del 2,4-D utilizando nanocintas prístinas de γ -In₂S₃ y γ -In₂S₃ dopadas con Ba

Según la figura 18, la degradación fotocatalítica del 2,4-D se ve favorecida por la excitación de electrones de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) en el photocatalizador. Se utiliza la luz incidente para crear pares electrón-hueco en el photocatalizador y estos electrones generados en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia son extremadamente reactivos y migran a la superficie del photocatalizador tendiendo a participar en la reacción redox que permite la descomposición del 2,4-D.

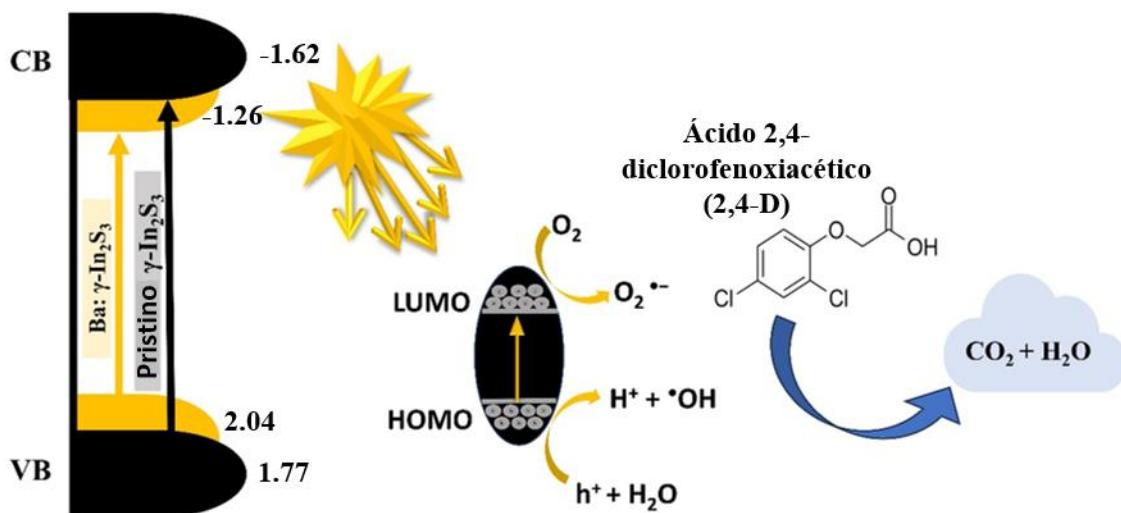
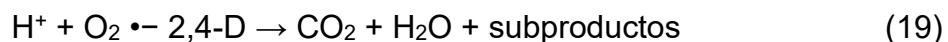


Figura 18. Ilustración gráfica de la fotodegradación de 2,4-D en nanocintas prístinas de γ -In₂S₃ y γ -In₂S₃ dopadas con Ba.

La reacción química asociada a este proceso de degradación se puede expresar de la siguiente manera:



La figura 19 muestra las reacciones químicas que involucran la interacción entre el contaminante y los radicales de hidroxilo. Dependiendo del arreglo posicional de los sustituyentes en el anillo aromático, el átomo de carbono que sostiene la sustitución OCH_2COOH se convierte en un objetivo adecuado favorable para ataque de OH . Este ataque electrofílico por parte del $\cdot\text{OH}$ resulta en la formación de un subproducto primario, 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) como se menciona en la reacción 1. Además, el ataque electrofílico en la posición meta sobre el cloruro se facilita por el grupo hidroxilo cercano en la posición orto, lo que conduce a la formación del anión p-cloroanisol. Posteriormente, la interacción del p-cloranfenicol con iones de hidrógeno (Ec. 17) conduce a la formación de p-clorofenol como se muestra en la reacción 2. Las características donadoras de electrones del grupo hidroxilo en el anillo de benceno del p-clorofenol facilitan el ataque del $\cdot\text{OH}$ a la posición para, culminando en la eventual producción de hidroquinona. Luego, la hidroquinona reacciona con el radical superóxido para formar un intermedio, produciendo benzoquinona como se muestra en la reacción 3. La fragmentación de la benzoquinona en ácido fumárico, oxálico y maleico procede mediante una reacción de ruptura del anillo. A esto le sigue la mineralización de estos intermedios en moléculas más simples, como CO_2 y H_2O , como se muestra en la reacción 4.

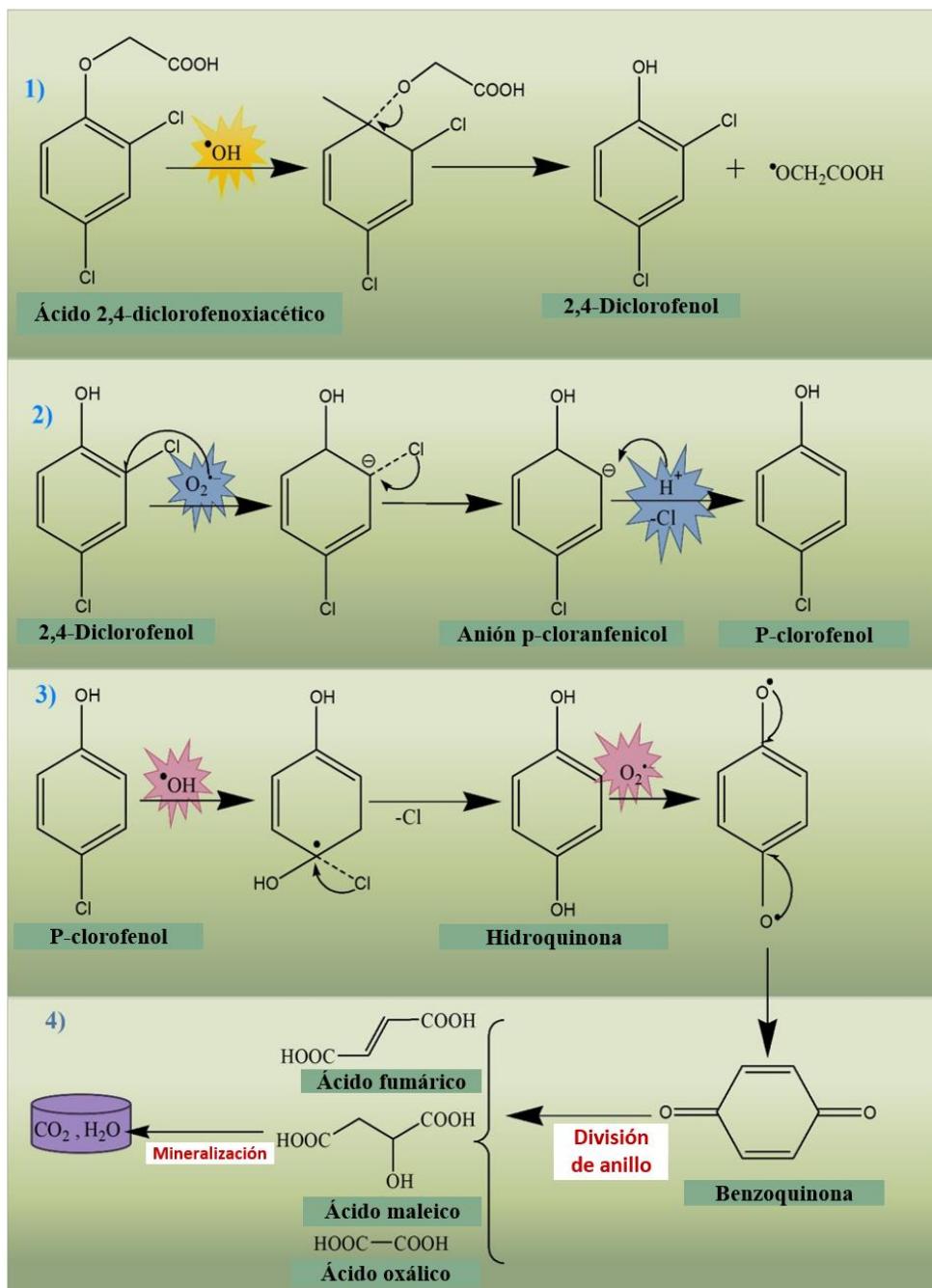


Figura 19. Mecanismo detallado de la degradación fotocatalítica de 2,4-D por nanocintas prístinas de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopadas con Ba.

V.10 Reutilización del catalizador

El experimento de reutilización del photocatalizador se llevó a cabo cuatro veces para estudiar la estabilidad de los photocatalizadores, y los resultados se muestran en la figura 20. A partir de los resultados, la eficiencia de degradación del 2,4-D por el γ - In_2S_3 fue del 77% en las primeras dos rondas y disminuyó ligeramente al 74 y 73 % en las rondas sucesivas. Mientras que las nanocintas γ - In_2S_3 dopadas con Ba mostraron una eficiencia de degradación del 94% en la primera ronda, y disminuyeron ligeramente al 93%, y se mantuvieron igual en rondas consecutivas. Esto indicó la alta fotoestabilidad de los photocatalizadores.

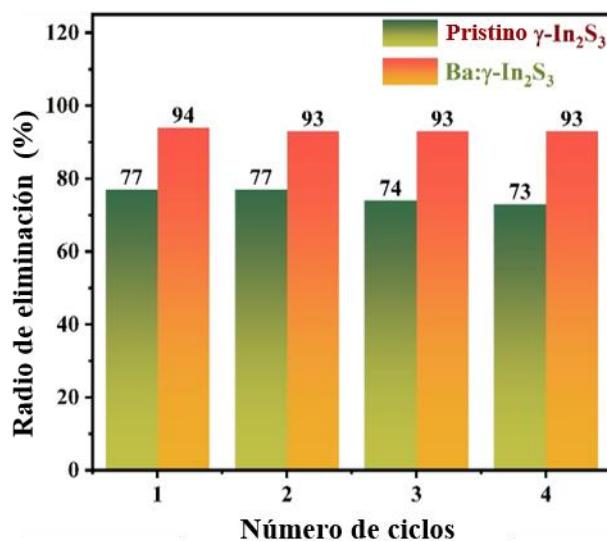


Figura 20. Reutilizabilidad de nanocintas prístinas de γ - In_2S_3 y γ - In_2S_3 dopadas con Ba.

VI. CONCLUSIONES

Se investigaron de manera integral dos prometedores fotocatalizadores basados en calcogenuros, Ba_2ZnSe_3 y nanocintas de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopadas con Ba, sintetizados mediante una ruta química de calentamiento en una sola etapa, con el objetivo de desarrollar materiales eficientes, estables y activos a la luz visible para la remediación ambiental. Se adoptó un enfoque sistemático para correlacionar los parámetros de síntesis, la estructura cristalina, las propiedades ópticas y el desempeño fotocatalítico. Se emplearon técnicas de caracterización extensiva, incluyendo DRX, espectroscopía Raman, FESEM-EDS, XPS y espectroscopía UV–Vis, para determinar la fase estructural, la composición química, la morfología, los estados de oxidación y las energías de banda prohibida. Las actividades fotocatalíticas se evaluaron además mediante la degradación de contaminantes orgánicos bajo iluminación UV, proporcionando información sobre los mecanismos de transferencia de carga y la participación de especies reactivas. Los principales hallazgos de esta investigación se resumen a continuación.

- El primer estudio se centró en el diseño y la caracterización de Ba_2ZnSe_3 , sintetizado mediante un método de calentamiento en un solo paso controlado por temperatura, con el fin de desarrollar un fotocatalizador de seleniuro activo a la luz visible y estable en composición. El análisis estructural confirmó la formación de la fase ortorrómbica Pnma con reflexiones XRD nítidas, mientras que los modos Raman a 247, 496 y 745 cm^{-1} verificaron una alta cristalinidad y un fuerte acoplamiento fónico. La banda prohibida óptica obtenida de 2.74 eV aseguró una respuesta suficiente a la luz visible. Los estudios morfológicos revelaron microestructuras irregulares (350–800 nm) con distribución elemental uniforme, lo que indica una incorporación homogénea de Ba en la red de ZnSe. Las evaluaciones fotocatalíticas demostraron eficiencias de degradación sobresalientes del 97% para azul de metileno (MB) en 240 min y del 99% para amarillo tartrazina (TY) en 60 min bajo iluminación UV. La cinética de la reacción siguió un modelo de pseudo-primer orden con constantes de velocidad aparentes de 0.0148 min^{-1} (MB) y 0.0486 min^{-1} (TY).

Estos resultados se atribuyeron a la efectiva separación de portadores fotogenerados y a la rápida oxidación superficial por la actividad de ROS. La mayor eficiencia cuántica y las menores pérdidas por recombinación confirmaron que Ba_2ZnSe_3 actúa como un fotocatalizador altamente activo y sensible a la luz UV, estableciendo un referente de rendimiento entre los sistemas de calcogenuros para aplicaciones de degradación de colorantes.

- El segundo estudio exploró nanocintas de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopadas con Ba, sintetizadas mediante un proceso en solución a baja temperatura, para evaluar el efecto de la incorporación de Ba en la estructura de la red, la respuesta óptica y la actividad fotocatalítica. El análisis de DRX verificó la formación de una estructura de fase única de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ con desplazamientos característicos de los picos hacia valores de 2θ más bajos al doparse con Ba, lo que confirma la expansión de la red. El tamaño de los cristales aumentó de 21.06 nm (pristino) a 43.15 nm (dopado), mientras que la densidad de dislocaciones y la microdeformación disminuyeron de 2.26 a 0.54 líneas/ m^2 y de 1.65 a 0.80, respectivamente, indicando una mayor cristalinidad y una menor concentración de defectos. Los espectros Raman mostraron desplazamientos hacia el rojo de los modos, consistente con la relajación de la red inducida por la sustitución de Ba^{2+} . El análisis XPS reveló la coexistencia de especies Ba^{3+} y desplazamientos de energía de enlace en los picos In 3d, validando la interacción electrónica exitosa y la redistribución de carga. Las mediciones ópticas indicaron una reducción del bandgap de 3.66 eV a 3.06 eV, acompañada de un desplazamiento de absorción, mejorando la captura de luz visible. Además, las posiciones de la banda de valencia y la banda de conducción, estimadas a partir de los espectros de valencia XPS, fueron de -1.62 eV y -1.26 eV para las muestras prístinas y dopadas, respectivamente, lo que indica una alineación energética favorable para la fotocatálisis impulsada por luz visible. Progresivamente, la degradación fotocatalítica del 2,4-D mostró una mejora notable, alcanzando un 94.15% de degradación en 210 minutos en comparación con un 77.08% para la muestra no dopada. La constante de velocidad aparente aumentó significativamente debido a la

mayor movilidad de carga y la reducción de la recombinación. Se confirmó que las especies activas involucradas fueron contribuyentes clave en el proceso de degradación, el cual siguió un comportamiento cinético de pseudo-primero orden. Además, el photocatalizador dopado mostró una excelente estabilidad y reutilización con una mínima disminución del rendimiento a lo largo de múltiples ciclos, confirmando su solidez para aplicaciones prácticas.

En resumen, esta tesis establece una comprensión coherente de cómo la incorporación de Ba y el ajuste de la composición pueden mejorar estratégicamente las características optoelectrónicas y photocatalíticas de los semiconductores calcogenuros. La formación de Ba_2ZnSe_3 proporcionó un sistema altamente eficiente activo en UV para la rápida degradación de colorantes, mientras que las nanocintas de $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ dopadas con Ba demostraron un rendimiento photocatalítico impulsado por luz visible con mejor estabilidad y dinámica de carga. En conjunto, estos estudios contribuyen a un enfoque unificado para lograr photocatalizadores eficientes, estables y sostenibles capaces de enfrentar los desafíos ambientales modernos.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmed U., Tahir M., Zichang G., Jiayu G., Huan C., Fang J. 2020. Hydrothermal synthesis of 3D/2D heterojunctions of $ZnIn_2S_4$ /oxygen doped g-C₃N₄ nanosheet for visible light driven photocatalysis of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degradation. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 845, 156206.
- Alhammadi S., Gyeong B., Gedi S., Minnam-Reddy V. R., Rabie A. M., Sayed M. S., Shim J., Hyeonwook Park H., Kyoung-Kim W. 2021. Effect of silver doping on the properties and photocatalytic performance of In_2S_3 nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*. Vol. 344: 117649.
- Alikhani N., Farhadian M., Goshadrou A., Tangestaninejad S., Eskandari P. 2021. Photocatalytic degradation and adsorption of herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution using $TiO_2/BiOBr/Bi_2S_3$. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. Vol. 15: 100415.
- Alsulamei A., Timoumi A. 2022. Tailoring the physical and optical properties of Sn-doped In_2S_3 thin films obtained using VTE technique. *Optical Materials: X*. Vol. 15: 100176.
- Aruna-Devi R., Marasamy L., Mayén-Hernández S. A., De Moure-Flores F., Santos-Cruz J. 2022. Studying the impact of Mg doping on the physical properties of CdS nanocrystals for the fabrication of hybrid solar cells–based organic P3HT: PCBM polymers and inorganic Mg-doped CdS nanocrystals. *International Journal of Energy Research*. 46:5330–41.
- Callister Jr. W. D., Rethwisch D. 2010. *Materials Science and Engineering An Introduction*. 8^a edición. United States of America: Editorial WILEY. 719-780.
- Carvalho L. M., Soares-Filho A. F., Lima M. S., Cruz-Filho J. F., Dantas T. C. M., Luz Jr G.E. 2021. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) photodegradation on WO_3 -

TiO₂-SBA-15 nanostructured composite. Environmental Science and Pollution Reserch. Vol. 28: 7774-7785.

Chander S., Choudhary S., Purohit A., Kumari N., Nehra S.P., Dhaka M. S. 2015. Effect of Thickness on Structural, Optical and Electrical Properties of In₂S₃ Thin Films Grown by Thermal Evaporation for Solar Cell Buffer Layer Applications. Materials Focus. Vol. 4:184-188.

Chen H., Zhang Z., Feng M., Liu W., Wang W, Yang Q., Hu Y. 2017. Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (mackinawite).Chemical Engineering Journal. Vol. 313: 498-507.

Chen Y. X., Li F., Wang W., Zheng Z., Luo J., Fan P., Takeuchi T. 2019. Optimization of thermoelectric properties achieved in Cu doped β -In₂S₃ bulks. Journal of Alloys and Compounds. 782: 641-647.

Choi K. S., Kanatzidis M. G. 2001. Si Extraction from Silica in a Basic Polychalcogenide Flux. Stabilization of Ba₄SiSb₂Se₁₁, a Novel Mixed Selenosilicate / Selenoantimonate with a Polar Structure. Inorganic Chemistry.Vol. 40:101-104.

Dietrich M. K., Kramm B. K., Becker M., Meyer B. K., Polity A., Klar P. J. 2015. Influence of doping with alkaline earth metals on the optical properties of thermochromic VO₂. Journal of Applied Physics. Vol. 117: 185301.

Ghazanfar M., Azam S., Farooq M., Khan R. 2021. Effect of manganese on electronic and optical properties of Ba₂ZnS₃: A DFT study. Journal of Solid State Chemistry. Vol. 301:122335.

Gu J., Chen H., Jiang F., Wang X., Li L. 2019. All-solid-state Z-scheme Co₉S₈/graphitic carbon nitride photocatalysts for simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid under simulated solar irradiation. Chemical Engineering Journal. Vol. 360: 1188-1198.

Guillemeney L., Lermusiaux L., Davidson P., Canut B., Mahler B., ABECASSIS B. 2022. Synthesis, structure, and gelling power of γ -In₂S₃ nanoribbons with large aspect ratio. ChemRxiv.

Guz R., Lopes E., Andrade C. 2023. Association of adsorption and heterogeneous photocatalysis in the degradation of Tartrazine yellow dye with CuNb₂O₆ synthesized and immobilized on chitosan membranes. Inorganic Chemistry Communications. Vol. 152.

Hamui L., Santana G., Tomás S. A., de Melo O. 2023. Phase stability of MoTe₂ obtained by tellurization of sputtered molybdenum oxide: The influence of the thickness and the precursor crystallinity. Journal of Science: Advanced Materials and Devices. Vol. 8: 100595.

Ho C., Wang Y., Huang Y. 2012. Optical characterization of band-edge property of In₆S₇ compound. Applied Physics Letters. 100.

Horani F., Lifshitz E. 2019. Unraveling the Growth Mechanism Forming Stable γ -In₂S₃ and β -In₂S₃ Colloidal Nanoplatelets. Chemistry of Materials. Vol. 31: 1784-1793.

Hosaholalu-Balakrishna U., Sannaiah A., Vittal-Ravishankar R. 2017. Synthesis and characterization of In₂S₃ nanoparticles by electrochemical method: evaluation of its performance in photo-assisted degradation of indigo carmine dye, antibacterial and antimitotic activity studies. International Journal of Nanotechnology and Application. Vol. 3:1-16.

Hou J., Cao S., Sun Y., Wu Y., Liang F., Lin Z., Sun L. 2018. Atomically thin mesoporous In₂O₃-x/In₂S₃ lateral heterostructures enabling robust broadband-light photo-electrochemical water splitting. Advanced Energy Materials. Vol. 8:1701114.

Hungaro D., Silva Andrade J., Porto C. E., Hungaro B., Rodrigues de Carvalho F., Akira O., Batistela V. R. 2023. A review of adsorbents for removal of yellow tartrazine dye from water and wastewater. Bioresource Technology Reports. Vol. 24.

Jana S., Ishtiyak M., Mesbah A., Lebègue S., Prakash J., Malliakas C. D., Ibers J. A. 2019. Synthesis and Characterization of $\text{Ba}_2\text{Ag}_2\text{Se}_2$ (Se_2). *Inorganic chemistry* 58.12: 7837-7844.

Kennedy A., Ganesan H., Marnadu R., Karthik-Kannan S., Ignatius-Arockiam S., Ubaidullah M., Shkir M., AlFaify S., Gedi S. 2022. An effect of metal ions (Cu, Mn) doping on the structural, morphological, optical, photoluminescence, electrical and photocatalytic properties of In_2S_3 nanoparticles. *Optical Materials*. Vol. 124: 111769.

Kraini M., Bouguila N., Halidou I., Moadhen A., Vázquez-Vázquez C., López-Quintela M. A., Alaya S. 2015. Study of Optical and Electrical Properties of $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Sn}$ Films Deposited by Spray Pyrolysis. *The Minerals, Metals & Material Society*. Vol. 44: 2536-2543.

Kraini M., Bouguila N., Moutia N., El Ghoul J., Khirouni K., Vázquez-Vázquez C. 2017. Properties of nickel doped In_2S_3 thin films deposited by spray pyrolysis technique. *J Mater Sci: Mater Electron*.

Li J., Ma Y., Ye Z., Zhou M., Wang H., Ma C., Wang D., Huo P., Yan Y. 2017. Fast electron transfer and enhanced visible light photocatalytic activity using multi-dimensional components of carbon quantum dots@ 3D daisy-like In_2S_3 /single-wall carbon nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 204: 224-238.

Liu X., Tang Y., Luo S., Wang Y., Zhang X., Chen Y., Liu C. 2013. Reduced graphene oxide and CuInS_2 co-decorated TiO_2 nanotube arrays for efficient removal of herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 262: 22-27.

Marasamy L., Rasu Chettiar A. D., Flores F. de M., Santos Cruz J., Subramaniam V., Mayén Hernández S. A., Chávez Carvayar J. A. 2022. Unraveling rapid one-pot synthesis of Cu (In,Ga)Se₂ microcrystal light absorber with tunable morphology and its influence on the solar cell performance. *Materials Letters*. Vol. 306: 130928.

Mathew M. 2019. Tailoring the properties of indium sulfide by doping. 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 661-663.

Mohamed H. H., Besisa D. H. A. 2023. Eco-friendly and solar light-active Ti-Fe₂O₃ ellipsoidal capsules' nanostructure for removal of herbicides and organic dyes. Environmental Science and Pollution Research. Vol. 30: 17765-17775.

Nasim A., Mehrdad F., Amir G., Shahram T., Parisa E. 2021. Photocatalytic degradation and adsorption of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution using TiO₂/BiOBr/Bi₂S₃ nanostructure stabilized on the activated carbon under visible light. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. Vol. 15: 100415

Pérez-González M., Tomás S. A. 2023. Surface chemistry of TiO₂-ZnO thin films doped with Ag. Its role on the photocatalytic degradation of methylene blue. Catalysis Today. Vol. 360: 129-137.

Pistor P., Merino Álvarez J. M., León M., di Michiel M., Schorr S., Klenk R., Lehmann S. 2016. Structure reinvestigation of α -, β - y γ -In₂S₃. Structural Science Crystal Engineering Materials. Vol. 72: 410-415.

Prajapati B., Roy S., Sharma S., Joshi A. G., Chatterjee S., Ghosh A. K. 2019. Bandgap Engineering and Signature of Ferromagnetism in Ti_{1-x}Mn_xO₂ Diluted Magnetic Semiconductor Nanoparticles: A Valence Band Study. Physica Status Solidi B. Vol.256: 1800262.

Pulipaka S., Koushik A. K. S., Deepa M., Meduri P. 2019. Enhanced photoelectrochemical activity of Codoped b-In₂S₃ nanoflakes as photoanodes for water splitting. Royal Society of Chemistry Advances. Vol. 9: 1335-1340.

Qiu P., Yao J., Chen H., Jiang F., Xie X. 2016. Enhanced visible-light photocatalytic decomposition of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid over ZnIn₂S₄/g-C₃N₄photocatalys. Journal of Hazardous Materials. Vol. 317: 158-168.

Reshak A. H. 2018. Active photocatalytic water splitting solar-to-hydrogen energy conversion: Chalcogenide photocatalyst Ba_2ZnSe_3 under visible irradiation. Vol. 221:17-26.

Salem Y. B., Kilani M., Kamoun N. 2018. Effect of deposition runs on the physical properties of In_2S_3 chemically synthesized for photocatalytic application. Results in Physics. Vol. 10: 706-713.

Sánchez O., Rodriguez J., Barrera-Andradea J. M., Borja-Urbyc R., Valenzuela M. A. 2020. High performance of Ag/BiVO_4 photocatalyst for 2, 4 Dichlorophenoxyacetic acid degradation under visible light. Applied Catalysis A, General. Vol. 600: 117625.

Silva M., Caro V., Guzmán C., Perry G., Areche C., Cornejo A. 2020. Chapter 1 - α -Synuclein and tau, two targets for dementia. Studies in Natural Products Chemistry. Vol. 67:1-25.

Silva R. T., Lima A. E. B., Costa M. J. S., Ferreira M. V. R., Santos R. S., Caldeira V. P. S., Santos A. G. D., Martins F. A., Luz Jr G. E. 2022. Effective photodegradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid on TiO_2 nanocrystals anchored on SBA-15 mesoporous material. International Journal of Environmental Science and Technology. Vol. 19: 11905-11918.

Solayman H. M., Hossen M. A., Aziz A. A., Yahya N. Y., Leong K. H., Sim L. C., Monir M. U., Zoh K. D. 2023. Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering. Vol 11.

Spagnoli A. A., Dimitrios A. Giannakoudakis, Bashkova S. 2016. Adsorption of methylene blue on cashew nut Shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. Journal of Molecular Liquids.

Tiss B., Moualhi Y., Bouguila N., Erouel M., Kraini M., Alaya S., Aouida S., Vázquez-Vázquez C., Moura C., Cunha L. 2021. Influence of silver doping on physical

properties of sprayed In_2S_3 films for solar cells application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. Vol. 32: 4568-4580.

Tiss B., Moualhi Y., Bouguila N., Kraini M., Alaya S., Croitoru C., Ghiuta I., Cristea D., Patroi D., Moura C., Cunha L. 2021. Influence of the Physical Properties on the Antibacterial and Photocatalytic Behavior of Ag-Doped Indium Sulfide Film Deposited by Spray Pyrolysis. *Coatings*. Vol. 11:370.

Uddin A., Muhamood T., Guo Z., Gu J., Chen H., Jiang F. 2020. Hydrothermal synthesis of 3D/2D heterojunctions of ZnIn_2S_4 /oxygen doped g- C_3N_4 nanosheet for visible light driven photocatalysis of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid degradation. *Journal of Alloys and Compounds*. 845: 156206.

Yadav A. A., Hunge Y. M., Mathe V. L., Kulkarni S. B. 2018. Photocatalytic degradation of salicylic acid using BaTiO_3 photocatalyst under ultraviolet light illumination. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. Vol. 17: 15069-15073.

Yang L., Sun W., Luo S., Luo Y. 2014. White fungus-like mesoporous Bi_2S_3 ball/ TiO_2 heterojunction with high photocatalytic efficiency in purifying 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid/Cr (VI) contaminated water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 156-157: 25-34.

Yannopoulos S. N., and Andrikopoulos K. S. 2004. Raman scattering study on structural and dynamical features of noncrystalline selenium. *The Journal of chemical physics* 121.10: 4747-4758.

Yao W., Chen Y., Li J., Yang J., Ren S., Liu W., Liu Q. 2022. Photocatalytic degradation of methyl orange by Ca doped β - In_2S_3 with varying Ca concentration. *Research on Chemical Intermediates*. Vol. 48: 1813-1829.

Zhang Y., Cheng C. H., Chen Y. L., Cui Y. J., Lin H. T., Zhao Y. 2009. An XPS Study on Hg-Doping Effect on Electronic Structure of $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ Superconductor. The Open Superconductors Journal. Vol. 1: 1-7.

Zhang J., Ding L., Sun W., Bi W., Wu Z., Gao F. 2021. γ - In_2S_3 nanosheets-composed flowerlike nanostructure doped by Al^{3+} ions with optimal electronic structure and decreased work function of γ - In_2S_3 for CO_2 electroreduction to formate. Journal of Alloys and Compounds. Vol 880: 161770.

Zhang J., Wang H., Yuan X., Zeng G., Tu W., Wang S. 2019. Tailored indium sulfide-based materials for solar-energy conversion and utilization. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Vol. 38:1-26.

Zhou M., Xiao K., Jiang X., Huang H., Lin Z., Yao J., Wu Y. 2016. Visible-Light-Responsive Chalcogenide Photocatalyst Ba_2ZnSe_3 : Crystal and Electronic Structure, Thermal, Optical, and Photocatalytic. Inorganic Chemistry Activity. Vol. 55: 12783-12790.