

Heteroestructuras de BiVO₄/g-C₃N₄ para la degradación fotocatalítica del antibiótico tetraciclina bajo radiación visible

Diana Berenice Hernández-Uresti (<https://orcid.org/0000-0003-0209-8374>)^a, Francisco Vicente Flores-Báez (<https://orcid.org/0000-0001-5209-1897>)^a, Alejandro Vázquez Dimas (<https://orcid.org/0000-0001-5431-5583>)^{b,c}, Sergio Alberto Obregón Alfaro (<https://orcid.org/0000-0002-9986-3660>)^{a*}

^aUniversidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Centro de Investigación en Ciencias Físico Matemáticas, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Av. Universidad S/N, San Nicolás de los Garza, 66455 Nuevo León, México

^bUniversidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad S/N, San Nicolás de los Garza, 66455 Nuevo León, México

^cCentro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica, Km. 10 Autopista al Aeropuerto Internacional Mariano Escobedo, Apodaca, 666 29 Nuevo León, México

*sergio.obregonal@uanl.edu.mx

Recibido: 15 de mayo de 2026, Aceptado 10 de junio de 2026

Resumen

Se reporta la síntesis de heteroestructuras de BiVO₄/g-C₃N₄ mediante una ruta de coprecipitación en fase acuosa, logrando el anclaje efectivo de partículas aciculares de vanadato de bismuto (BiVO₄), con morfologías de barras y agujas sobre la superficie del nitruro de carbono grafitico (g-C₃N₄). Los resultados indican que el BiVO₄ ejerce una función sinérgica fundamental al optimizar la separación espacial de los portadores de carga y prolongar su tiempo de vida media, lo cual favorece su migración hacia la superficie para participar en procesos de óxido-reducción. La eficiencia fotocatalítica del sistema se evaluó a través de la degradación de tetraciclina bajo irradiación de luz visible, mecanismo mediado por la acción de especies reactivas de oxígeno, tales como radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) y aniones superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$), además de la transferencia directa en los huecos fotogenerados (h^+). Entre las muestras analizadas, el material con un contenido del 20% p/p de BiVO₄ exhibió la mayor actividad, alcanzando una constante cinética de fotodegradación (k) de $2.51 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, rendimiento que se atribuye a la reducción significativa en las tasas de recombinación electrónica dentro del sistema heteroestructurado. En consecuencia, este trabajo aporta directrices relevantes para el desarrollo de fotocatalizadores avanzados con potencial aplicación en la remediación ambiental de medios acuosos.

Palabras clave: contaminantes emergentes, fotocatalisis, sustentabilidad, tetraciclina.

Abstract

The synthesis of BiVO₄/g-C₃N₄ heterostructures via an aqueous-phase coprecipitation route is reported, achieving the effective anchoring of acicular bismuth vanadate (BiVO₄) particles, exhibiting rod- and needle-like morphologies, onto the surface of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄). The results indicate that BiVO₄ plays a key synergistic role by optimizing the spatial separation of charge carriers and extending their lifetime, thereby promoting their migration to the surface to participate in redox processes. The photocatalytic performance of the system was evaluated through the degradation of tetracycline under visible light irradiation, via a mechanism mediated by reactive oxygen species such as hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) and superoxide anions ($\cdot\text{O}_2^-$), as well as direct hole (h^+) transfer. Among the analyzed samples, the material containing 20 wt% BiVO₄ exhibited the highest activity, reaching a photocatalytic degradation rate constant (k) of $2.51 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. This performance is attributed to a significant reduction in electron-hole recombination rates within the heterostructured system. Consequently, this work provides relevant guidelines for the development of advanced photocatalysts with potential application in the environmental remediation of aqueous systems.

Keywords: emerging pollutants, photocatalysis, sustainability, tetracycline.

1. Introducción

La presencia de antibióticos en cuerpos de agua superficiales ha emergido como una preocupación ambiental global, agravada por el incremento en el consumo de fármacos, derivado de la pandemia del virus COVID-19. Estos contaminantes son introducidos en los ecosistemas hídricos principalmente a través de efluentes domésticos, hospitalarios y agropecuarios [1]. Dado que los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales resultan insuficientes para su eliminación,

estos compuestos, caracterizados por su estabilidad química y baja biodegradabilidad, persisten en el medio acuático, representando una amenaza latente para la biodiversidad [2]. Ante esta problemática, la aplicación de nuevas tecnologías para la detoxificación de sistemas acuosos es crucial para el medio ambiente. En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) han cobrado relevancia, debido a su capacidad para degradar e incluso mineralizar compuestos orgánicos persistentes de manera eficiente [3]. Entre estas técnicas destaca la fotocatalisis heterogénea, la cual se posiciona

como una alternativa sencilla, altamente eficaz y de bajo impacto ambiental en comparación con los métodos tradicionales [4]. Un caso de particular interés como contaminante emergente, es la tetraciclina, siendo el segundo antibiótico de mayor uso a nivel mundial tanto en medicina veterinaria como humana, empleado incluso en protocolos clínicos durante la pandemia [5]. En consecuencia, la degradación de esta molécula ha centrado los esfuerzos de investigación reciente [6]. En el presente estudio, se sintetizó el vanadato de bismuto (BiVO_4) mediante el método de coprecipitación para su uso como fotocatalizador. Posteriormente, este semiconductor fue acoplado con $\text{g-C}_3\text{N}_4$ para conformar la heteroestructura $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, evaluando su eficiencia en la degradación del antibiótico tetraciclina bajo condiciones de luz visible.

2. Parte experimental

El BiVO_4 se sintetizó mediante un método de coprecipitación. Se prepararon soluciones acuosas de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 98.0\%$) y NH_4VO_3 (Sigma-Aldrich, $\geq 99.0\%$), las cuales se mezclaron hasta obtener una suspensión de color naranja rojizo. El pH del sistema se ajustó a 9.0 mediante la adición de hidróxido de amonio. El precipitado resultante fue filtrado, secado a temperatura ambiente y, finalmente, se sometió a un proceso de calcinación a 300°C durante 2 h. Por otro lado, el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ se obtuvo mediante la polimerización térmica del precursor melamina a 500°C por un periodo de 4 h. La síntesis de las heteroestructuras de $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ se realizó incorporando el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ pre-sintetizado durante el proceso de formación del BiVO_4 . Se preparó una serie de muestras variando la relación porcentual en masa del vanadato de bismuto (20%, 50% y 80%).

Las propiedades estructurales, optoelectrónicas y morfológicas se determinaron mediante difracción de rayos X en polvos (XRD), espectroscopia de reflectancia difusa (UV-vis DRS) y microscopia electrónica de barrido (SEM), respectivamente. La eficiencia fotocatalítica fue estimada a través de la degradación oxidativa del antibiótico tetraciclina 20 mg/L . El pH inicial fue de 5.5 y no presentó variaciones significativas durante el proceso. En cada experimento se empleó una dosis de catalizador de 1 g/L . El sistema se mantuvo bajo irradiación visible durante 240 min utilizando una lámpara de Xenón de 35 W. La concentración fue monitoreada a través de mediciones de absorbancia utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 220.

3. Resultados y discusión

La Figura 1a muestra la caracterización estructural de los semiconductores iniciales y las heteroestructuras sintetizadas. Mediante análisis de difracción, se confirmó la pureza de los materiales estudiados. Los patrones de difracción del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y del BiVO_4 exhibieron una correlación precisa con los estándares reportados en la literatura [7,8]. El $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mostró señales características a

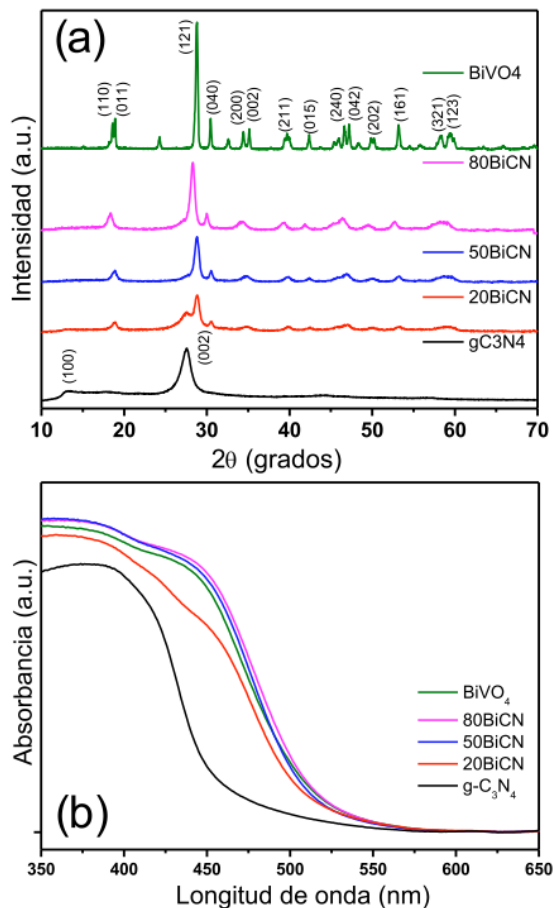


Figura 1. (a) difractogramas de rayos X y (b) espectros de reflectancia difusa de las muestras $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

13.1° y 27.5° (2θ), los cuales pueden ser asignados a sus planos de difracción (100) y (002), respectivamente. Por su parte, el BiVO_4 exhibió picos de difracción definidos y de alta intensidad a 18.9° , 28.9° , 34.9° y 47.1° (2θ). De manera complementaria, el análisis DRS permitió determinar el borde de absorción y, por ende, el rango de activación fotocatalítica de los semiconductores, como lo muestra la Figura 1b. Los resultados indican umbrales de absorción en 450 nm para el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ y 550 nm para el BiVO_4 , confirmando que ambos materiales son susceptibles de activación mediante radiación visible, un factor crítico para su eficiencia en aplicaciones fotocatalíticas en condiciones directas a la radiación solar.

La caracterización morfológica se realizó mediante SEM. En la Figura 2a, se observa la morfología típica del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, constituida por láminas bidimensionales con tamaños micrométricos y submicrométricos. El BiVO_4 exhibe una estructura definida por partículas aciculares con forma de barras o agujas, según se aprecia en la Figura 2b. En el caso de las heteroestructuras, las Figuras 2c-e muestran los materiales a distintos porcentajes de vanadato de bismuto, donde se identifican ambos semiconductores, observándose la deposición de las

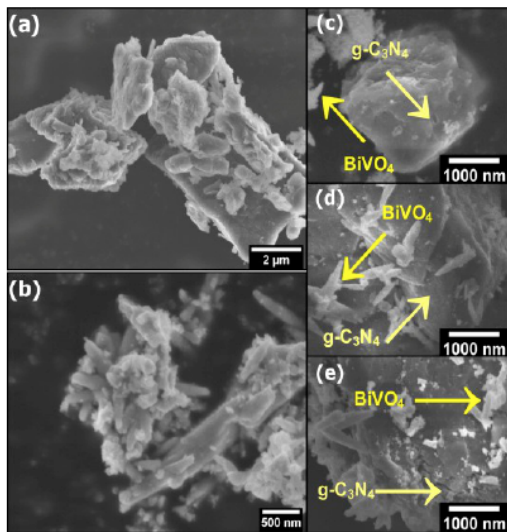


Figura 2. Imágenes SEM de a) g-C₃N₄, b) BiVO₄, c) 20% BiVO₄/g-C₃N₄, d) 50% BiVO₄/g-C₃N₄ y e) 80% BiVO₄/g-C₃N₄.

partículas de BiVO₄ sobre la superficie del g-C₃N₄. Esta distribución sugiere una interfase efectiva entre ambos componentes, descartando la segregación de las fases. Dicha interacción es fundamental para optimizar el desempeño fotocatalítico, ya que facilita la transferencia de carga interfacial y mitiga la recombinación de los pares hueco-electrón. La degradación del antibiótico tetraciclina se evaluó empleando las heteroestructuras de BiVO₄/g-C₃N₄ bajo radiación visible. La Figura 3 muestra las constantes de fotodegradación, calculadas a partir de los perfiles de degradación en función del tiempo de irradiación, siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood para una cinética de primer orden [9]. En este modelo, el parámetro “k” representa la constante de fotodegradación. Los semiconductores g-C₃N₄ y BiVO₄ exhibieron una notable eficiencia fotocatalítica, con constantes de fotodegradación de 2.08x10⁻³ min⁻¹ y 1.75x10⁻³ min⁻¹, respectivamente. Tanto el nitruro de carbono grafítico como el vanadato de bismuto han sido previamente reportados como materiales promisorios para la eliminación de contaminantes orgánicos en medios acuosos [10,11]. Estos materiales destacan en procesos fotocatalíticos debido a su capacidad de captación de fotones en la región visible del espectro electromagnético, posicionándose como candidatos óptimos para una remediación ambiental sustentable. Notablemente, las heteroestructuras de BiVO₄/g-C₃N₄ exhibieron constantes de degradación superiores a las de los semiconductores individuales, alcanzando un valor máximo de 2.51x10⁻³ min⁻¹ para el material con 20% de BiVO₄. Este incremento representa una mejora del 21% y 43% respecto a los semiconductores iniciales, confirmando la sinergia fotocatalítica de ambos semiconductores. El aumento en la fotoactividad se atribuye a la separación espacial eficiente de los portadores de carga bajo radiación visible. Dicha mejora

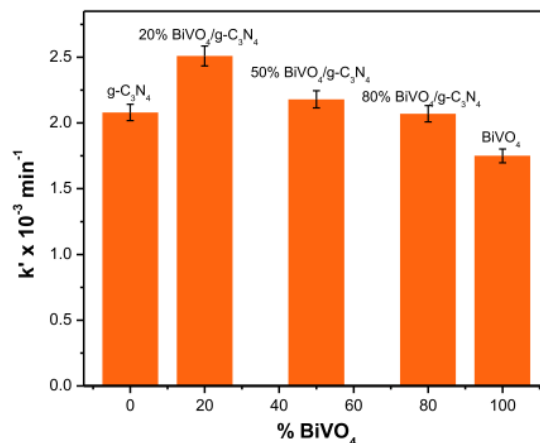


Figura 3. Constantes de fotodegradación del antibiótico tetraciclina en presencia de los fotocatalizadores BiVO₄/g-C₃N₄.

en la eficiencia fotocatalítica puede ser atribuida a un mecanismo de transferencia de carga mediante un esquema tipo Z, donde los electrones fotoexcitados migran desde la banda de conducción del g-C₃N₄ hacia la banda de valencia del BiVO₄, como se ilustra en la Figura 4 [12]. Durante la irradiación con luz visible, ambos semiconductores son excitados captando energía y favoreciendo transiciones electrónicas entre sus bandas electrónicas. Los electrones fotoexcitados en la banda de conducción del g-C₃N₄ pueden llevar a cabo reacciones de reducción química, como la formación de hidrógeno y aniones superóxido [13]. Además, debido a la diferencia de potencial, dichos electrones fotoexcitados pueden migrar a la banda de valencia del BiVO₄, favoreciendo un proceso de separación de cargas. Por su parte, los huecos fotogenerados en el BiVO₄ pueden promover la oxidación directa de las moléculas de tetraciclina presentes en el medio acuoso [14]. Estas evidencias experimentales validan el potencial fotocatalítico del sistema BiVO₄/g-C₃N₄ como una alternativa sustentable para la remoción de contaminantes emergentes.

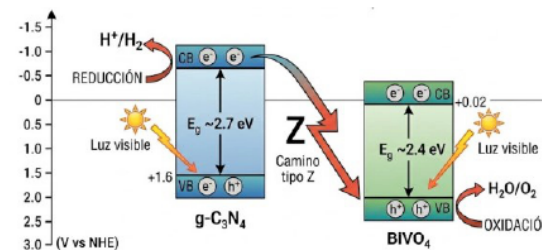


Figura 4. Mecanismo de transferencia de cargas en el sistema híbrido BiVO₄/g-C₃N₄ de acuerdo con un esquema tipo Z.

4. Conclusiones

El semiconductor BiVO₄ fue sintetizado mediante un método de coprecipitación en medio acuoso, mientras el g-C₃N₄ se obtuvo a través de la polimerización térmica del precursor melamina. Asimismo, se prepararon heteroestructuras de BiVO₄/g-C₃N₄ con proporciones

másicas del 20%, 50% y 80% del BiVO_4 . El estudio mediante espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) reveló que los materiales seleccionados son excelentes candidatos para aplicaciones de degradación fotocatalítica de contaminantes bajo radiación de luz visible, lo cual fue comprobado mediante la eliminación del antibiótico tetraciclina. La heteroestructura con una carga del 20% en masa de BiVO_4 exhibió una constante de fotodegradación superior en un 20% y 43% respecto a los semiconductores individuales tras 240 min de irradiación. Este incremento en la eficiencia es atribuido a la distribución homogénea de las partículas de BiVO_4 sobre las láminas bidimensionales del $\text{g-C}_3\text{N}_4$, la cual favorece la separación de los portadores de carga fotogenerados y optimiza el aprovechamiento de la luz visible.

5. Referencias

- [1] Wang, C., Mantilla-Calderon, D., Xiong, Y., Alkahtani, M., Bashawri, Y.M., Qarni, H.A., Hong, P.Y. Investigation of Antibiotic Resistome in Hospital Wastewater during the COVID-19 Pandemic: Is the Initial Phase of the Pandemic Contributing to Antimicrobial Resistance? *Environmental Science & Technology* 2022, 56 (21), 15007-15018. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01834>
- [2] Gómez-Pacheco, C.V., Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., López-Peñalver, J.J. Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation. *Chemical Engineering Journal* 2012, 187, 89-95. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.096>
- [3] Wang, J., Zhuan, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. *Science of The Total Environment* 2020, 701, 135023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>
- [4] Kumar, A., Mittal, H., Nagar, R., Khanuja, M. The synergistic effect of acid-etched $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets and polyaniline nanofibers for the adsorption and photocatalytic degradation of textile dyes: a study of charge transfer mechanism and intermediate products. *Materials Advances* 2022, 3, 5325-5336. <https://doi.org/10.1039/d1ma01218e>
- [5] Mosquera-Sulbaran, J.A., Hernández-Fonseca, H. Tetracycline and viruses: a possible treatment for COVID-19? *Archives of Virology* 2021, 166, 1-7. <https://doi.org/10.1007/s00705-020-04860-8>
- [6] He, X., Kai, T., Ding, P. Heterojunction photocatalysts for degradation of the tetracycline antibiotic: a review. *Environmental Chemistry Letters* 2021, 19, 4563-4601. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01295-8>
- [7] Ma, Y., Ji, X., Yang, B., Jia, Y., Nie, J. Progress review on $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalytic performance improvement by structural regulation. *Journal of Alloys and Compounds* 2026, 1060, 187255. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2026.187255>
- [8] Phuruangrat, A., Wannapop, S., Sakhon, T., Kuntalue, B., Thongtem, T., Thongtem, S. Characterization and photocatalytic properties of BiVO_4 synthesized by combustion method. *Journal of Molecular Structure* 2023, 1274, 134420. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134420>
- [9] Tran, H.D., Nguyen, D.Q., Do, P.T., Tran, U.N.P. Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. *RSC Advances* 2023, 13, 16915-16925. <https://doi.org/10.1039/D3RA01970E>
- [10] Pei, J., Li, H., Zhuang, S., Zhang, D., Yu, D. Recent Advances in $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Photocatalysts: A Review of Reaction Parameters, Structure Design and Exfoliation Methods. *Catalysts* 2023, 13, 1402. <https://doi.org/10.3390/catal13111402>
- [11] Malathi, A., Madhavan, J., Ashokkumar, M., Arunachalam, P. A review on BiVO_4 photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. *Applied Catalysis A: General* 2018, 555, 47-74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.010>
- [12] Xu, Q., Zhang, L., Yu, J., Wageh, S., Al-Ghamdi, A.A., Jaroniec, M. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications. *Materials Today* 2018, 21, 1042-1063. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.008>
- [13] Cao, S., Yu, J. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Based Photocatalysts for Hydrogen Generation. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2014, 5, 2101-2107. <https://doi.org/10.1021/jz500546b>
- [14] Hemavibool, K., Sansanya, T., Nanan, S. Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Oxytetracycline Antibiotics by BiVO_4 Photocatalyst under Visible Light and Solar Light Irradiation. *Antibiotics* 2022, 11, 761. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11060761>