

Artículo original

Estudio comparativo de la heteroestructura CuO/CuWO₄ y los óxidos CuO y CuWO₄: validación de aplicaciones fotocatalíticas

Comparative study of the CuO/CuWO₄ heterostructure with CuO and CuWO₄ oxides: validating photocatalytic applications

Angela Mercedes Raba-Páez

Grupo de Investigación en Física de Materiales Nanoestructurados GFMN, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta, Colombia

Resumen

Se presenta un estudio comparativo de las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de la heteroestructura CuO/CuWO₄ y las de estos óxidos individuales. Un primer análisis estructural semicuantitativo reveló la formación de las fases CuO y CuWO₄ de los óxidos individuales y la presencia en la heteroestructura de las dos fases CuO y CuWO₄, con 67 % y 33 %, respectivamente. Después de un análisis de refinamiento de Rietveld se encontraron una, dos y tres fases para las muestras de CuO, CuWO₄ y CuO/CuWO₄, respectivamente. A pesar de la presencia de fases secundarias en dos de las muestras, los parámetros de red determinados fueron congruentes. Por otro lado, se determinaron distintas morfologías en las tres muestras de análisis: láminas delgadas en el CuO, granos bien definidos en el CuWO₄, y granos que recubrían poliedros bien definidos en la heteroestructura. Además, se determinaron los *gap* de energía: 1,33 eV de *gap* indirecto en el CuO y 2,90 eV de *gap* directo en el CuWO₄. Se establecieron un valor de *gap* de energía directo de 2,66 eV y dos valores de *gap* de energía indirecto de 1,35 y 2,11 eV en la heteroestructura CuO/CuWO₄, con lo que se verificó la producción en la heteroestructura. Por último, las tres muestras de análisis se probaron mediante un sencillo proceso de degradación fotocatalítica bajo luz UV en un fotorreactor con lámparas UV de 15 W a una intensidad máxima de 254 nm y a una temperatura de operación de 20 °C. La heteroestructura exhibió un mejor desempeño en comparación con la respuesta individual de los óxidos que la componen, con una constante de velocidad de degradación fotocatalítica de $1,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Palabras clave: CuO; CuWO₄; heteroestructura; síntesis; fotocatalisis.

Abstract

A comparative study of the structural, morphological, and optical properties of the CuO/CuWO₄ heterostructure, and of the individual oxides, is presented. Initially, a semi-quantitative structural analysis revealed the formation of CuO and CuWO₄ phases, respectively, for the individual oxides, and the presence of two phases: 67% of CuO and 33% of CuWO₄, for the heterostructure. The Rietveld refinement analysis found one, two, and three phases for the CuO, CuWO₄, and CuO/CuWO₄ samples, respectively. The lattice parameters determined were consistent, despite the presence of secondary phases in two of the samples. On the other hand, different morphologies were determined for the three analysis samples: Thin sheets for the CuO, well-defined grains for the CuWO₄, and well-defined grains covering polyhedral for the heterostructure. Additionally, gap energies were determined: 1.33 eV indirect gap for the CuO and 2.90 eV direct gap for CuWO₄. A value of direct gap energy equivalent to 2.66 eV and two values of indirect gap energy equivalent to 1.35 and 2.11 eV were established for the CuO/CuWO₄ heterostructure, which confirmed the production of the heterostructure. Finally, the three samples were tested in a simple photocatalytic degradation process under UV light in a photoreactor with UV lamps of 15 W, at a maximum intensity of 254 nm, and an operating temperature of 20°C. The heterostructure exhibited better performance compared to the individual response of the oxides, with a photocatalytic degradation rate constant of $1,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Keywords: CuO; CuWO₄; heterostructure; synthesis; photocatalysis.

Citación: Raba-Páez AM. Estudio comparativo de la heteroestructura CuO/CuWO₄ y los óxidos CuO y CuWO₄: validación de aplicaciones fotocatalíticas. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. 50(196):628-644, julio-septiembre de 2026. doi: <https://doi.org/10.18257/raccefyn.4072>

Editor: Gabriel Tellez

***Correspondencia:**

Angela Mercedes Raba-Páez;
angelamercedesrp@ufps.edu.co

Recibido: 26 de marzo de 2026

Aceptado: 12 de mayo de 2026

Publicado en línea: 27 de julio de 2026



Este artículo está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional

Introducción

Hoy las prácticas de sectores como la agricultura y la industria, así como de la población en general, ocasionan el vertimiento persistente en medios acuosos de diversas concentraciones de contaminantes orgánicos e inorgánicos (colorantes, pesticidas, fármacos, etc.), que alteran el ciclo del agua, produciendo efectos tóxicos para el medio ambiente y la salud humana (**Barbosa et al.**, 2016; **Darbre**, 2018). Frente a esta problemática se han explorado métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales, pero en busca de una mayor eficacia es necesario explorar alternativas que remedien y eliminen los contaminantes presentes en medios acuosos (**Buthiyappan et al.**, 2016)(**Buthiyappan et al.**, 2016). La fotocatalisis heterogénea es el proceso de oxidación más popular para la degradación de contaminantes orgánicos. En óxidos metálicos de transición, este proceso ocurre por la irradiación de fotones con energía $h\nu$, generalmente en la región UV-vis, mayor a la energía de banda de *gap* del semiconductor ($h\nu \geq E_g$) (**Fujishima & Honda**, 1972). En esta vía, el estudio del comportamiento de los óxidos metálicos semiconductores, materiales que tienen una notable tasa de recuperabilidad desde el medio acuoso y buena estabilidad química, resulta una alternativa eficiente para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, eliminación de metales pesados y aplicaciones biomédicas, entre otras (**Amani-Beni & Nezamzadeh-Ejhieh**, 2017; **Derikvandi & Nezamzadeh-Ejhieh**, 2017; **Pourtaheri & Nezamzadeh-Ejhieh**, 2015).

El óxido de cobre (CuO) es un óxido metálico, semiconductor de transición, de tipo-p, y de color oscuro. Tiene una estructura cristalográfica monoclinica, denominada tenorita, y un *gap* indirecto estrecho de alrededor de 1,2 eV en el material en *bulk* (**Zhang et al.**, 2014a), por lo que puede absorber radiación por encima de la región del infrarrojo cercano. En cuanto al tungstato de cobre (CuWO_4), se trata de un óxido semiconductor ternario que cristaliza en una estructura triclinica a temperatura ambiente (**Souza et al.**, 2017). Este óxido tiene dos fórmulas moleculares a alta y baja presión por cada celda unitaria. El CuWO_4 es un compuesto de interés actual debido a su notable conductividad iónica y fotoluminiscencia (**Schmitt et al.**, 2011). En general, las propiedades de estos óxidos hacen posibles procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (**Chen & Xu**, 2015a; **Dutta et al.**, 2015; **Montini et al.**, 2010), inclusive bajo la acción de la luz visible (**Gaillard et al.**, 2013).

Por otro lado, una heteroestructura es un sistema compuesto por dos o tres semiconductores diferentes que comparten sus superficies coherentemente. Entre las fases interconectadas se produce migración de carga y si los niveles de Fermi de las diferentes fases llegan a igualarse en la interfase de los semiconductores, la separación de carga se da cuando la heteroestructura es estimulada (**Alves de Castro et al.**, 2015). En esta vía, el acoplamiento del CuWO_4 con otros semiconductores ha resultado prometedor para mejorar su desempeño fotocatalítico, inclusive bajo irradiación de luz solar, debido a que su configuración resulta efectiva para reducir la recombinación de portadores de carga fotogenerados (**Chen et al.**, 2014; **Chen & Xu**, 2015). Se ha reportado que la síntesis del sistema CuWO_4/CuO mejora la respuesta fotocatalítica tanto del CuWO_4 como del CuO . Por ejemplo, **Kannan et al.** (2017) obtuvieron heterojunturas de tipo I ($\text{CuWO}_4/\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$) y otras de tipo II ($\text{CuWO}_4/\text{Cu}_2\text{O}$, $\text{CuWO}_4/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, CuWO_4/CuO) variando el pH durante el proceso. Estos nanocompositos presentaron mayor absorción de la luz visible, con una energía de banda de *gap* de 1,7 eV para el CuWO_4 , valor que es menor al generalmente reportado (2,1-2,3 eV). Además, los compuestos $\text{CuWO}_4/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ y $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ mostraron una constante de degradación aparente 1,66 veces más alta que la del CuWO_4 . Por otra parte, **Chen et al.** (2014) reportaron que la modificación superficial de CuWO_4 , con 1,8 % del peso de CuO , incrementó su fotoactividad en la degradación de fenol cerca de nueve veces bajo luz UV y de cinco veces bajo luz visible. Empleando un método foto-electroquímico, estos investigadores demostraron el proceso de la transferencia de electrones desde el CuO al CuWO_4 y la transferencia de huecos desde el CuWO_4 al CuO , de modo que la eficiencia en la separación de carga se incrementó y, por ende, se aceleró la degradación orgánica.

El CuO también se ha acoplado exitosamente a otros óxidos en sistemas heteroestructurados. **Jiang et al.** (2017) muestran cómo se obtuvieron diferentes morfologías del acople CuO/Cu₂O mediante un método de vía húmeda. Específicamente, la actividad fotocatalítica de nanoalambres de CuO/Cu₂O fue 260 veces más alta que la del Cu₂O, y las nanoesferas de CuO/Cu₂O conservaron su respuesta fotocatalítica después de siete ciclos de reuso, resultados que demuestran la eficacia de la heteroestructura. Un sistema más complejo, el CuO/ZnO/g-C₃N₄, es descrito en **Bajiri et al.** (2019) como un fotocatalizador eficiente bajo luz visible. En ese estudio la heteroestructura CuO/ZnO/g-C₃N₄ exhibió una actividad fotocatalítica más alta que la de la heteroestructura CuO/ZnO.

Aquí se presenta un estudio comparativo de las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de la heteroestructura conformada por los óxidos CuO y CuWO₄ con las mismas propiedades de los óxidos individuales. Los óxidos CuO y CuWO₄ se produjeron individualmente con el método hidrotermal, y la heteroestructura CuO/CuWO₄ con el método sol-gel. Las propiedades estructurales se determinaron a partir del análisis de los difractogramas obtenidos por la técnica de difracción de rayos X; las propiedades morfológicas se establecieron a partir del análisis de imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido con emisión de campo; las propiedades ópticas se obtuvieron a partir de los análisis de los espectros de reflectancia y absorción determinados mediante espectroscopía de reflectancia difusa. Por último, la respuesta fotocatalítica de los tres materiales obtenidos se evaluó a partir del análisis del proceso de fotodegradación del colorante (rodamina B).

Materiales y métodos

Producción de materiales

Los materiales de estudio se produjeron con el método hidrotermal para la síntesis de los óxidos individuales CuO y CuWO₄, en tanto que el método sol-gel se empleó para la síntesis de la heteroestructura CuO/CuWO₄. En la **Figura 1** se presenta un resumen de las tres rutas de síntesis.

Para la síntesis del óxido de cobre se siguió un proceso semejante al reportado en **Liu et al.** (2012): se disolvieron 1,208 g de nitrato de cobre (II) tri-hidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O Synth 96%) en 57,5 ml de agua destilada bajo agitación constante. Seguidamente se agregaron 2,5 ml de PEG400 a la solución precursora de cobre, conformando un volumen total de 60,0 ml. Después de que el PEG400 se dispersara completamente en la solución, se adicionaron 0,6 g de hidróxido de sodio (NaOH Synth 99%) sólido, formándose así el precipitado de cobre. Después de 30 minutos de agitación, la suspensión se transfirió a una autoclave de teflón sellada y mantenida a 80 °C durante 12 horas a una tasa de calentamiento de 3 °C/min. Después de la síntesis hidrotermal, se dejó enfriar la autoclave

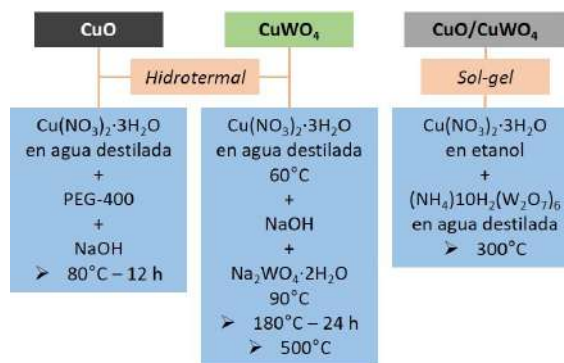


Figura 1. Ilustración diagramática de los procesos de síntesis llevados a cabo para la obtención de los materiales de estudio. Fuente: elaboración propia

hasta la temperatura ambiente. Por último, los materiales de color marrón oscuro que se formaron se centrifugaron, se enjuagaron con agua destilada hasta obtener un pH de 6,0, se lavaron con etanol y se secaron al aire a 60 °C durante 24 horas.

El tungstato de cobre se preparó usando el método hidrotermal modificado a partir del proceso reportado por **Chen et al.** (2014): se disolvieron 2,416 g de nitrato de cobre (II) tri-hidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O Synth 96%) en 250,0 ml de agua destilada; el pH de la disolución se ajustó a 5,0 mediante la adición, gota a gota, de una solución acuosa (1M) de hidróxido de sodio (NaOH Synth 99%). Enseguida se llevó la solución a una temperatura de 60 °C y a continuación, se agregaron 3,298 g de tungstato de sodio di-hidratado (Na₂WO₄·2H₂O neón 99%) a la solución precursora de cobre bajo agitación vigorosa. La solución se llevó a una temperatura de 90 °C durante 1,5 horas; después se enfrió hasta la temperatura ambiente, y el pH se ajustó a 5,0 con el NaOH acuoso previamente preparado. El precipitado se transfirió a una autoclave de acero inoxidable y se calentó a 180 °C por 24 horas a razón de 3 °C/min. Después del enfriamiento del reactor, los materiales se recogieron por centrifugado, se enjuagaron con agua (pH = 6,0), se lavaron con etanol y se secaron a 60 °C durante 15 horas. Por último, la muestra se cristalizó en aire a 500 °C por dos horas.

Para la síntesis de la heteroestructura CuO/CuWO₄, se solubilizaron completamente en etanol 2,416 g de nitrato de cobre (II) tri-hidratado (Cu(NO₃)₂·3H₂O PanReac 98-103%) y, de manera independiente, se solubilizaron completamente 0,306 g de paratungstato de amonio ((NH₄)₁₀H₂(W₂O₇)₆ Alfa Aesar 99%) en agua destilada. Transcurridos 15 minutos, se mezclaron las dos soluciones y la solución obtenida se evaporó a 50 °C durante 30 minutos para la conformación de un gel. Para estabilizar el gel, este se llevó a 200 °C por cuatro horas a una tasa de 1 °C/min y el material resultante se desaglomeró en mortero de ágata; los polvos obtenidos se cristalizaron a 300 °C durante cuatro horas a una tasa de 1 °C/min.

Técnicas de caracterización

Las fases cristalinas de los tres materiales de estudio se determinaron a partir del análisis de patrones de difracción de rayos X obtenidos con dos diferentes equipos. Para el análisis estructural de la heteroestructura CuO/CuWO₄, se empleó un difractómetro de rayos X X'pert Pro PANalytical con detector de franja múltiple en tiempo real, en modo Bragg Brentano, usando radiación Cu Kα2 λ = 1,542 Å, para 2θ entre 10 y 80°, y un paso de 0,0263°. En el análisis estructural de los óxidos CuO y CuWO₄ se empleó un difractómetro de rayos X Shimadzu XRD6000, usando radiación Cu Kα λ = 1,548 Å para 2θ entre 10 y 80°, con un paso de 0,02°, operando a 30,0 mA y 30,0 kV. Los patrones de difracción se analizaron mediante el método de refinamiento de Rietveld, para lo cual se usó el *software* General Structure Analysis System (GSAS). Por otro lado, se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido con emisión de campo para estudiar la morfología de los materiales obtenidos. Para ello, se analizaron imágenes obtenidas con un equipo ZEISS que operó a 5,0 kV y 200,0 nA; las muestras se depositaron sobre cinta de carbón y se recubrieron con una capa de platino de 10 nm de espesor. El mapeo elemental de las muestras (vía espectroscopía de energía dispersiva) se hizo con esta técnica de microscopía. Por último, las medidas de reflectancia y, subsecuentemente, las de absorción, se obtuvieron con espectroscopía de reflectancia difusa con un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu UV-2600. Los datos del coeficiente de absorción óptica se obtuvieron de las medidas de reflectancia a través de la transformación de Kubelka Munk desarrollada por el *software* del equipo.

Ensayos fotocatalíticos

El desempeño fotocatalítico de los tres materiales obtenidos se evaluó mediante el análisis del proceso de degradación del colorante rodamina B. La actividad fotocatalítica se evaluó bajo luz UV en un fotorreactor con seis lámparas UV (TUV Philips, 15 W, a una intensidad máxima de 254 nm). Se agregaron 10,0 mg de cada material a 20,0 ml de una

solución acuosa de rodamina B (Sigma-Aldrich) a 10 ppm. Las soluciones (por triplicado) se colocaron en el fotorreactor a 20 °C y la degradación de la rodamina B se monitorizó midiendo la absorbancia a alícuotas de tiempo fijas con un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu UV-1601PC. La prueba de fotólisis se llevó a cabo con la solución de rodamina B sin fotocatalizador alguno.

Resultados y discusión

Propiedades estructurales

Los patrones de difracción de rayos X de los tres materiales de estudio se presentan en la **Figura 2 (a)**. El difractograma del CuO tiene picos característicos asociados a la fase de la tenorita, estructura monoclinica, grupo espacial C2/c, indexada bajo la ficha de difracción *Powder Diffraction File*- PDF No. 00-045-0937. Los picos más intensos están ubicados en los 35,57° y 38,75°, acorde con lo reportado en **Liu et al.** (2012) para el CuO. No se detectaron picos asociados a fases secundarias. El patrón de difracción propio del material CuWO₄ posee picos asociados con la estructura triclinica, grupo espacial P-1, indexada bajo la ficha de difracción PDF No. 01-070-1732. Según esta indexación, los picos más intensos del difractograma están ubicados en los 28,80° y 30,22°, según lo reportado en **Chen et al.** (2014). Por último, en el difractograma obtenido para la heteroestructura CuO/CuWO₄ fue posible identificar dos fases cristalinas: 67 % de CuO, estructura monoclinica, grupo espacial C2/c, indexada bajo la ficha de difracción PDF No. 01-072-0629, y 33% de CuWO₄, estructura triclinica, grupo espacial P-1, indexada bajo la ficha de difracción PDF No. 01-072-0616. Ninguna de las tres metodologías empleadas para la producción de los materiales en el estudio recurrió al uso de un *template* orgánico, lo que garantizó la obtención de las fases cristalinas de interés en cada una de las tres muestras y evitó la segregación hacia impurezas que pudieran conducir a distorsiones notorias en la red cristalina de los materiales. El tamaño del cristalito (L) se estimó mediante la ecuación de Debye Scherrer (Ecuación 1). En esta expresión el factor de forma tiene un valor de 0,94, λ es la longitud de onda, F representa el ancho completo a la mitad de la altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) expresado en radianes, y θ es el ángulo de difracción de Bragg. En los tres casos la línea elegida para estimar L es la de máxima intensidad (**Tabla 1**). Se calcularon también parámetros estructurales adicionales (**Sen et al.**, 2021), como lo son la densidad de dislocación (δ) y el microesfuerzo (ε), empleando las Ecuaciones (2) y (3) (**Tabla 1**).

$$L = \frac{0,94\lambda}{F \cos \theta} \quad (1)$$

$$\delta = \frac{1}{L^2} \quad (2)$$

Tabla 1. Tamaño de cristalito, densidad de dislocación y microesfuerzo de los materiales de estudio

	CuO	CuWO ₄	CuO/CuWO ₄	
			CuO	CuWO ₄
2 θ (deg)	35,57	28,80	35,62	28,72
FWHM (deg)	0,216	0,197	0,343	0,179
L (nm)	40,45	43,74	25,42	47,87
δ ($\times 10^{-4} \text{nm}^{-1}$)	6,11	5,22	15,48	4,36
ε ($\times 10^{-3}$)	3,22	3,34	4,66	3,51

Fuente: elaboración propia

$$\varepsilon = \frac{F}{4 \tan \theta} \quad (3).$$

El tamaño del cristalito del óxido de cobre fue mayor al del CuO en la heteroestructura. Por el contrario, el tamaño del cristalito del CuWO₄ fue menor al que este óxido posee en la heteroestructura. El óxido CuO presentó, entonces, menor densidad de dislocación que la que exhibió al conformar el sistema heteroestructurado, en tanto que la densidad de dislocación del CuWO₄ individualmente no difirió en mayor medida a la que exhibió en la heteroestructura CuO/CuWO₄. Por otro lado, los tres materiales de estudio presentaron estrés tensional asociado con el microesfuerzo establecido. En el caso del óxido de cobre, era de esperarse su notoria contribución al desempeño fotocatalítico al ser parte de la heteroestructura, ya que su crecimiento cristalino se vio notoriamente inhibido y sus valores de densidad de dislocación y microesfuerzo fueron mayores.

En un primer momento, los parámetros de red (*a, b, c*) y el volumen de celda unitaria (*V*) se estimaron mediante las Ecuaciones (4) y (5) para la estructura monoclinica (Rab-Páez *et al.*, 2020), y las (6) y (7) para la estructura triclinica (Olsen, 1976). En estas últimas ecuaciones se tiene que: $S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha$, $S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta$, $S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma$, $S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$, $S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$, $S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$, $x = \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma$ y $y = 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma$. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 2**. Se observó una reducción en los parámetros de red del CuO al estar en la heteroestructura, lo que condujo a una disminución en su volumen de celda unitaria. En cuanto al CuWO₄ como componente de la heteroestructura, se apreció un leve crecimiento preferencial para *c*, aunado a una reducción en el volumen de celda unitaria.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (4)$$

$$V = abc \sin \beta \quad (5)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl) \quad (6)$$

$$V = abc \sqrt{1 - x + y} \quad (7).$$

Tabla 2. Parámetros de red y volumen de celda unitaria de los materiales de estudio obtenidos analíticamente

		<i>d</i> (Å)			Parámetros de red			<i>V</i> (Å ³)
					<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
Óxido		(-110)	(002)	(111)				
	CuO	2,764	2,533	2,332	4,726	3,433	5,137	82,17
		(110)	(-110)	(-1-11)				
	CuWO ₄	4,663	3,432	3,112	4,705	5,841	4,878	132,85
Heteroestructura		(110)	(-111)	(200)				
	CuO	2,747	2,519	2,322	4,708	3,407	5,144	81,35
		(100)	(101)	(-1-11)				
	CuWO ₄	4,671	3,437	3,119	4,712	5,288	5,305	130,99

Fuente: elaboración propia

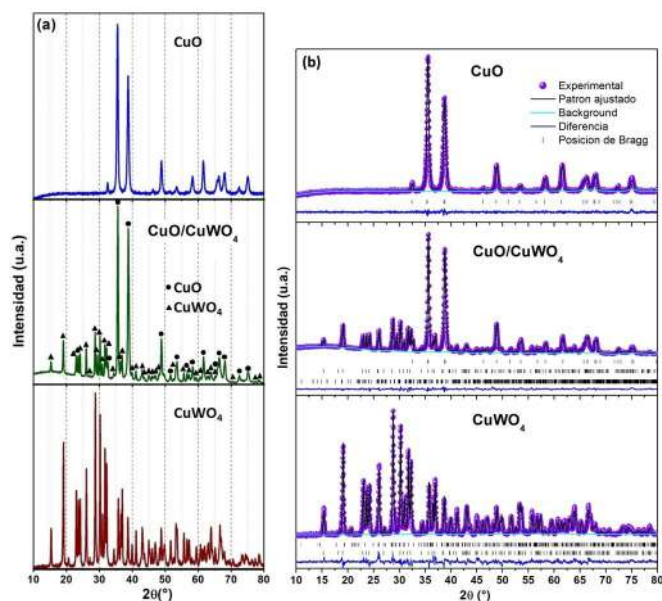


Figura 2. (a) Patrones de difracción experimentales de CuO, CuO/CuWO₄ y CuWO₄. (b) Refinamientos de Rietveld de los patrones de difracción obtenidos para los materiales de estudio. Fuente: elaboración propia

Para complementar el análisis estructural, se realizaron los refinamientos de Rietveld de los patrones de difracción de rayos X en los tres materiales de estudio **Figura 2 (b)**, lo que permitió confirmar las fases identificadas para cada muestra y requirió la inclusión de fases minoritarias para el refinamiento de los difractogramas de las muestras CuWO₄ y CuO/CuWO₄: 2,3 % de Cu₂WO₄ y 0,9 % de W₁₇O₄₇, respectivamente. Estos niveles de concentración de la fase secundaria no alcanzan a incidir en la respuesta estructural y, por ende, tampoco en las respuestas morfológica y óptica de los materiales. Debido a la segregación de los metales para la formación de otras fases de cobre y wolframio, podría verse afectada de forma limitada la densidad de los portadores de carga (electrón-hueco) que contribuyen a los procesos asociados a la fotodegradación. Los porcentajes de las fases relacionadas, sus grupos espaciales, los parámetros de red, el volumen de celda unitaria y el valor de χ^2 se presentan en la **Tabla 3**. En general, se encontraron leves diferencias entre las intensidades de los patrones de difracción experimentales y los calculados. La calidad de los refinamientos se determinó a través del parámetro χ^2 , cuyos valores estuvieron en un rango razonable para estos.

Los valores de los parámetros de red obtenidos con el refinamiento concuerdan con los determinados previamente a través de las ecuaciones (4) a (7), lo que comprobó la validez del método semicuantitativo de análisis estructural empleado. A partir de los refinamientos, los parámetros de red del CuO en la heteroestructura fueron menores a los del óxido individual. Lo contrario ocurrió con el CuWO₄, ya que sus parámetros de red resultaron mayores en la heteroestructura que en el óxido individual. Este hecho se reflejó en una leve reducción en el volumen de la celda unitaria del CuO y un incremento en este mismo parámetro en el CuWO₄ como componentes de la heteroestructura. Finalizado este análisis, se pudo inferir que el crecimiento cristalino preferencial del tungstato de cobre en la heteroestructura pudo llegar a beneficiar su desempeño fotocatalítico, en comparación con su respuesta como óxido individual.

Propiedades morfológicas

En primer lugar se hizo el análisis elemental de los materiales de estudio; las imágenes obtenidas se presentan en la **Figura 3**. En el CuO, el oxígeno y el cobre se distribuyeron

Tabla 3. Parámetros estructurales de los materiales de estudio obtenidos con el refinamiento de Rietveld. χ^2 y $R(F^2)$: parámetros del refinamiento; %: porcentaje de fase

Muestra	Fase	%	Grupo espacial	Parámetros de red (Å)			$V(\text{Å}^3)$	χ^2	$R(F^2)$
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
CuO	CuO	100	C2/c (15)	4,7003 (0,0002)	3,4405 (0,0001)	5,1514 (0,0001)	82,195 (0,005)	1,321	0,018
	CuWO ₄	97,7	P-1 (2)	4,7171 (0,0001)	5,8525 (0,0001)	4,8910 (0,0001)	133,025 (0,002)		
	Cu ₂ WO ₄	2,30	P1 (1)	7,4267 (0,0903)	8,4948 (0,0404)	5,2229 (0,0678)	284,319 (4,431)		
CuO/ CuWO ₄	CuO	74,5	C2/c (15)	4,6886 (0,0001)	3,4286 (0,0001)	5,1349 (0,0001)	81,433 (0,004)	3,419	0,0610
	CuWO ₄	24,6	P-1 (2)	4,7244 (0,0002)	5,8644 (0,0002)	4,9029 (0,0002)	134,571 (0,009)		
	W ₁₇ O ₄₇	0,90	P2/m (10)	20,1377 (0,0074)	4,0666 (0,0018)	13,31285 (0,0010)	1090,186 (0,628)		

Fuente: elaboración propia

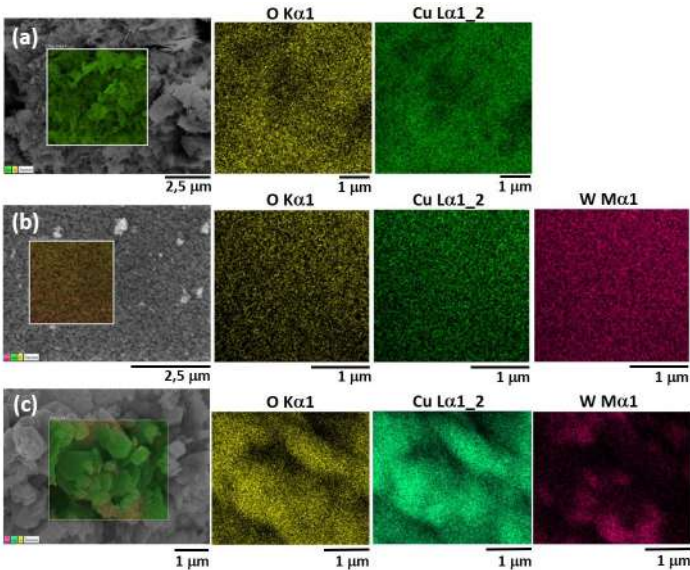


Figura 3. Imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido con emisión de campo para el mapeo elemental de los óxidos **(a)** CuO, **(b)** CuWO₄ y de la heteroestructura **(c)** CuO/CuWO₄. Fuente: elaboración propia

equitativamente sobre nanoláminas bien definidas (**Figura 3 a**). En el CuWO₄ (**Figura 3 b**), el oxígeno, el cobre y el wolframio se distribuyeron de forma regular sobre nanogranos de morfología altamente simétrica. En el caso de la heteroestructura CuO/CuWO₄ (**Figura 3 c**), la presencia del oxígeno y del cobre se identificó plenamente sobre poliedros regulares y bien definidos. El wolframio solo se encontró en aglomerados de nanogranos circundantes a los poliedros. A partir de estos hallazgos se infirió que la heteroestructura se compuso de poliedros de CuO rodeados de nanogranos de CuWO₄. En general, este análisis cualitativo confirmó la presencia de los elementos de interés, oxígeno, cobre y wolframio, respectivamente en los óxidos individuales, así como la ubicación de las dos

fases cristalinas de la heteroestructura con dos tipos de morfología diferentes constituyentes de un mismo material. Este análisis también permitió verificar que las muestras estaban libres de impurezas elementales, ya que no se detectó la presencia de otros elementos.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido con emisión de campo se presentan en la **Figura 4**. Se aprecia que la morfología obtenida en el CuO (**Figura 4 a**), corresponde a aglomerados laminares ultradelgados, con longitudes de aproximadamente 300 nm. En el caso del CuWO₄ (**Figura 4 b**), se puede distinguir un único tipo de morfología de granos de simetría bien definida, con tamaños menores a 100 nm. En cuanto a la morfología de la heteroestructura CuO/CuWO₄ (**Figura 4 c**), se observaron poliedros bien definidos rodeados de aglomerados de nanogranos. En concordancia con los resultados estructurales obtenidos con la difracción de rayos X, se pudo confirmar que los óxidos individuales presentaban una fase principal incrustada en las morfologías individuales previamente descritas. En cuanto a la heteroestructura, se distinguen dos morfologías diferentes, cada una compuesta de una fase cristalina principal determinada en el análisis estructural expuesto.

En relación con los métodos de síntesis empleados, gracias al control de temperatura y del tiempo de reacción en el método hidrotermal usado para la obtención de CuO y CuWO₄, se obtuvieron materiales altamente puros, con crecimiento cristalino considerable y morfologías bien definidas. Además, como se esperaba, el uso del agua como solvente promovió la obtención de materiales con granos a escala nanométrica. Por otro lado, con respecto a la metodología sol-gel empleada para la obtención de la heteroestructura, se evidenció que desde el punto de vista cinético los precursores se mezclaron adecuadamente desde el inicio del proceso, lo que permitió un tratamiento térmico no muy elevado. Así, se pudo comprobar que la razón de calentamiento fue

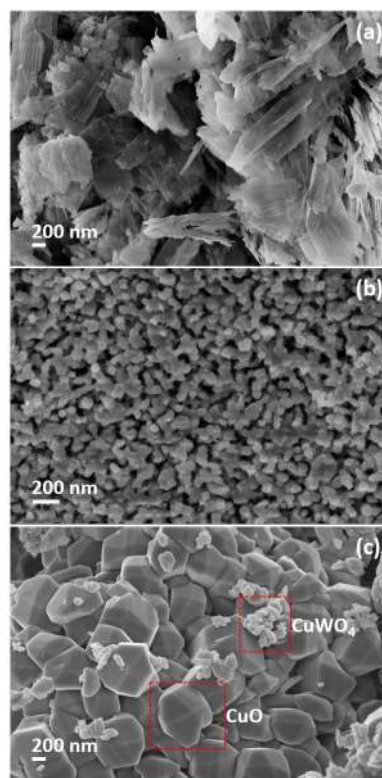


Figura 4. Imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido con emisión de campo de (a) CuO (Mag = 50,00 KX), (b) CuWO₄ (Mag = 100,00 KX) y (c) CuO/CuWO₄ (Mag = 50,00 KX). En los tres casos la barra de guía es de 200 nm. Fuente: elaboración propia

adecuada dado el alto grado de homogeneidad obtenido en este material. Por último, se evidenció la ventaja que exhibe el paratungstato de amonio como agente quelante para el wolframio.

A pesar de las notorias ventajas de las rutas hidrotermales (Kannan *et al.*, 2017) frente a las demás rutas de vía húmeda, en el control de la morfología y el tamaño de grano se destaca el método empleado aquí para la heteroestructura, el cual permitió la obtención de una morfología única y bien definida, como lo son los poliedros de CuO, debido esencialmente al proceso de condensación y cristalización propio de los métodos de alteración hidrotermal. Considerando las variables de la cinética de la reacción que pudieron favorecer este hecho, sobresale la naturaleza del precursor de wolframio empleado (paratungstato de amonio), su concentración, la naturaleza de los solventes, el tiempo y la temperatura aplicados para la formación del gel, y la temperatura de cristalización. Así, se obtuvo en este estudio una heteroestructura de CuO/CuWO₄ con morfologías destacadas y bien definidas, empleando un método de vía húmeda novedoso y considerablemente sencillo. En el proceso se empleó el paratungstato de amonio en reemplazo de los precursores de wolframio comúnmente usados en la obtención de CuWO₄, el ácido túngstico y el tungstato de sodio (Chen *et al.*, 2014; Chen & Xu, 2015; Gaillard *et al.*, 2013; Kannan *et al.*, 2017).

Propiedades ópticas

Las curvas de reflectancia y absorción de los materiales analizados se presentan en la **Figura 5**. El comportamiento de la reflectancia fue diferente en los tres materiales, en general, y ello obedece a una tendencia de crecimiento con la longitud de onda que llega hasta un valor máximo, específicamente en el CuWO₄ y la heteroestructura. Dicha tendencia es propia de los materiales semiconductores y se relaciona con una deformación de la red cristalina debida al esfuerzo (*strain*) que pueden presentar (Khodami & Nezamzadeh-Ejhieh, 2015). En el caso de la heteroestructura, el comportamiento de su reflectancia se relacionó directamente con la formación de este tipo de sistemas, el cual difiere del que presentan los óxidos individuales. Se infiere así que dicha diferencia tendría un efecto directo en la respuesta fotocatalítica de este material. Por otro lado, la absorción mostró una

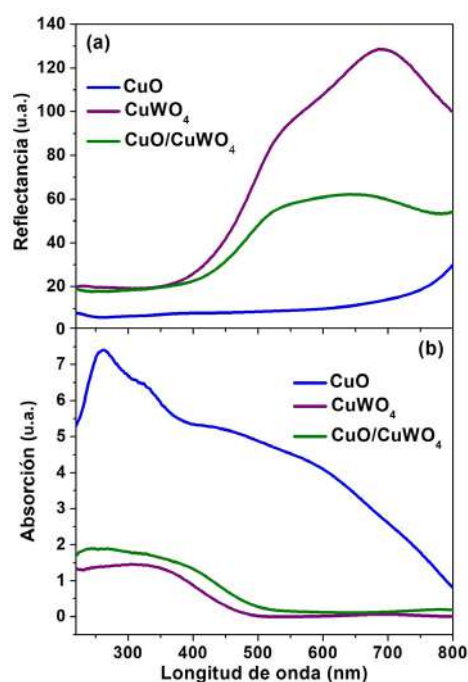


Figura 5. (a) Variación del espectro de reflectancia; **(b)** variación del espectro de absorción de los tres materiales de estudio. Fuente: elaboración propia

tendencia decreciente con el incremento de la longitud de onda. El CuO específicamente mostró un pico de absorción centrado en los 263 nm, acorde con lo reportado para este óxido (Q. Zhang *et al.*, 2014b).

El *gap* óptico se determinó empleando el método de Kubelka-Munk (Lahmar *et al.*, 2020) mediante la Ecuación 8, conocida como la relación de Pankov. En esta ecuación, $h\nu$ representa la energía del fotón incidente, α es el coeficiente de absorción, B corresponde a un coeficiente que depende de las propiedades del material, n corresponde a un índice cuyos valores dependen de si el material exhibe transiciones electrónicas directas permitidas ($n = 1/2$), directas prohibidas ($n = 3/2$), indirectas permitidas ($n = 2$) o indirectas prohibidas ($n = 3$).

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \tag{8}.$$

Utilizando la Ecuación 8 se ajustó la porción lineal de las gráficas de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ Vs. $h\nu$, técnica que se conoce como el método de Tauc (Azimi & Nezamzadeh-Ejhi, 2015). En la **Figura 6** se presentan las curvas de (a) $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, para transiciones directas permitidas, y (b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ Vs. $h\nu$ para transiciones indirectas permitidas. En la **Tabla 4** se presentan los valores de *gap* obtenidos; E_{g-d} representa el del *gap* de energía directo y $E_{g-i,1,2}$ el indirecto, en caso de que el material exhiba hasta dos valores. Para los óxidos CuO y CuWO₄ se obtuvieron valores acordes a los reportados en la literatura (Gizhevskii *et al.*, 2006; Rehman *et al.*, 2011; H. Zhang *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2014), que son adecuados para las aplicaciones ópticas de estos materiales. En la heteroestructura el valor de $E_{g-i,1}$ se asoció al CuO y el de $E_{g-i,2}$ al CuWO₄. Específicamente, el valor de $E_{g-i,2} = 2,11$ eV para la

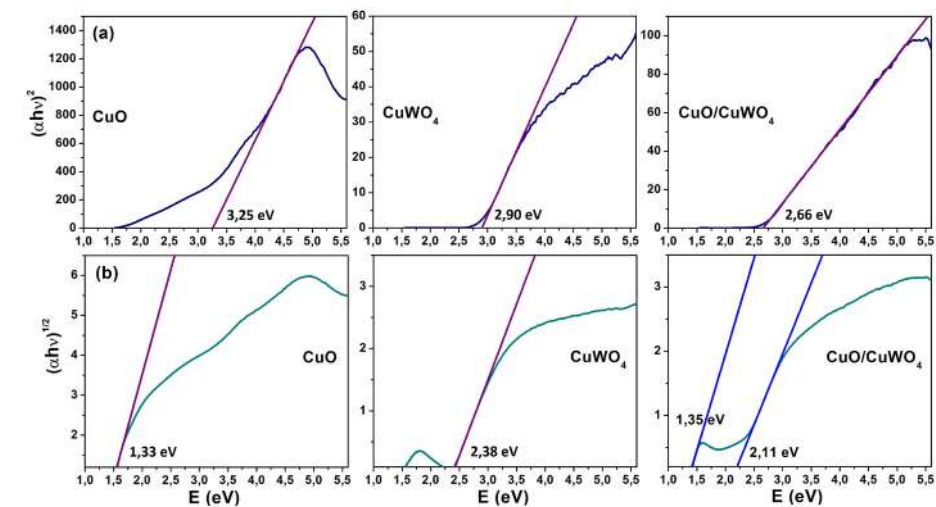


Figura 6. El *gap* óptico se obtuvo extrapolando la porción lineal de las curvas (a) $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, para el *gap* directo, y (b) $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ para el *gap* indirecto. Fuente: elaboración propia

Tabla 4. Valores de *gap* de energía de los materiales obtenidos

	Gap directo (eV)	Gap indirecto (eV)	
	E_{g-d}	$E_{g-i,1}$	$E_{g-i,2}$
CuO	3,25	1,33	--
CuWO ₄	2,90	--	2,38
CuO/CuWO ₄	2,66	1,35	2,11

Fuente: elaboración propia

heteroestructura fue menor que el obtenido para el óxido CuWO₄ (2,38 eV), lo cual puede estar directamente relacionado con estados de defectos internos del *gap* (vacancias de oxígeno y cobre), propios de las nanopartículas de CuWO₄ en la heteroestructura. Además, ya que la fase CuWO₄ en la heteroestructura presentó un valor de *gap* de energía indirecto más bajo que la del mismo óxido individual, se infiere que ello favoreció la formación misma de la heteroestructura.

Al comparar el óxido individual CuWO₄ con la fase respectiva presente en la heteroestructura, se estableció una reducción en el valor de *gap* de energía indirecto, con un incremento del tamaño del cristalito, lo cual se relaciona con una mayor cristalinidad de esta fase. Ocurrió lo contrario con el CuO, el cual inhibió notoriamente su crecimiento cristalino en la heteroestructura, sin presentar cambios significativos en su valor de *gap* de energía indirecto, hechos por los que se espera que el óxido de cobre contribuya a una mejora en la respuesta fotocatalítica de un sistema heteroestructurado en el que esté presente, en comparación con su desempeño individual. En general, la heteroestructura mostró bajos valores de *gap* de energía, por lo que se dedujo que este material exhibiría un mejor desempeño fotocatalítico que los óxidos individuales, ya que un bajo *gap* de energía permite la formación de pares electrón-hueco con bajas energías, lo cual incrementa la movilidad de carga, favoreciendo su transferencia entre el CuO y el CuWO₄. La técnica de reflectancia difusa confirmó la obtención de una heterojuntura de tipo p-n: CuO/CuWO₄, resultado que es consistente con el análisis estructural y el morfológico previamente descritos.

Para complementar la caracterización óptica de los materiales de estudio, se calcularon parámetros como el índice de refracción, η , y la constante dieléctrica, ϵ_r . El índice de refracción se estimó a partir de la relación de Moss (η_M) (Moss, 1950) y de la relación de Herve-Vandamme (η_{H-V}) (Hervé & Vandamme, 1994) (Ecuaciones 9 y 10). En ellas k , H y V son constantes con valores de 108 eV, 13,6 eV y 3,4 eV, respectivamente. Los valores de los índices de refracción calculados se presentan en la **Tabla 5**. Dichos valores son inversamente proporcionales a los valores de *gap* de energía directos, comportamiento típico de los semiconductores. Por otro lado, los valores de la constante dieléctrica (**Tabla 5**) se estimaron empleando la Ecuación 11 en los dos modelos de estudio. En ambos casos la constante dieléctrica de la heteroestructura fue mayor a la de los óxidos individuales. La misma tendencia se observó con el índice de refracción, cuyo valor fue mayor para la heteroestructura que para el CuO y el CuWO₄. Se infiere, así, que los valores obtenidos hacen de la heteroestructura un material promisorio para el desarrollo de mecanismos optoelectrónicos.

$$\eta_M = \sqrt{\frac{k}{E_{g-d}}} \quad (9)$$

$$\eta_{H-V} = \sqrt{1 + \left(\frac{H}{E_{g-d} + V}\right)^2} \quad (10)$$

$$\epsilon_{r(M,H-V)} = \eta_{(M,H-V)}^2 \quad (11).$$

Propiedades fotocatalíticas

Los tres materiales de estudio fueron objeto de ensayos de degradación fotocatalítica con rodamina B. Considerando que el proceso de adsorción del colorante en la superficie de los fotocatalizadores se puede analizar en el equilibrio, la cinética de la reacción que allí se produjo, se estudió mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Omrani *et al.*, 2019; Ecuación 12). En esta ecuación v es la razón de cambio de la concentración con respecto al tiempo, C representa la concentración de rodamina B, t es el tiempo y k la constante de primer orden de la reacción.

$$v = \frac{dC}{dt} = kC \tag{12}.$$

Al integrar la Ecuación 12 se obtiene la Ecuación 13, de tal forma que la gráfica de $\ln(C/C_0)$ en función de t presenta una tendencia lineal con una pendiente igual al valor de la constante k .

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \tag{13}.$$

Así, se analizó la respuesta fotocatalítica de los materiales de estudio frente a la degradación de rodamina B acuosa bajo radiación UV; los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 7**. Los datos de fotólisis corresponden a la solución de rodamina sin fotocatalizador alguno. Los óxidos individuales no mostraron respuesta fotocatalítica considerable en la degradación del colorante. Específicamente, el tungstato de cobre exhibió una leve respuesta en la degradación del colorante, caracterizada por una constante de $4,0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (con un parámetro de ajuste lineal de $R^2 = 0,953$), que revela que solo alrededor del 4 % del colorante se degradó luego de dos horas de proceso. En cuanto a la heteroestructura, esta mostró un desempeño fotocatalítico apreciable, obteniéndose una constante de $1,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,964$). Este resultado indica que aproximadamente el 20 % de la rodamina B se degradó después de dos horas. En la **Tabla 6** se presenta la comparación del valor de la constante de primer orden de la reacción con otros de heteroestructuras similares; se aprecia un orden de magnitud similar en la mayoría de los casos, a pesar de la elección del contaminante orgánico. La respuesta fotocatalítica de la heteroestructura CuO/CuWO₄ subyace en sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas. El crecimiento cristalino en la heteroestructura, inhibido para el CuO y acrecentado para el CuWO₄, en comparación con el de los óxidos individuales, evidenció morfologías

Tabla 5. Parámetros ópticos de los tres materiales de estudio

	η_M	η_{H-V}	$\varepsilon_r(M)$	$\varepsilon_{r(H-V)}$
CuO	2,40	2,27	5,76	5,15
CuWO ₄	2,47	2,38	6,10	5,66
CuO/CuWO ₄	2,52	2,46	6,35	6,05

Fuente: elaboración propia

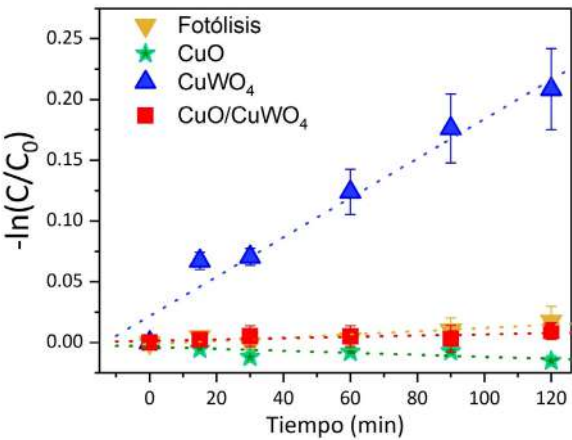


Figura 7. Gráficas de la cinética de la fotodegradación de rodamina B usando como fotocatalizadores los tres materiales de estudio. Fuente: elaboración propia

bien definidas (poliedros rodeados de aglomerados de nanogranos); los bajos valores de *gap* de energía de la heteroestructura fueron notables y explican que este material exhibiera un mejor desempeño fotocatalítico.

De manera complementaria, las posiciones de los límites de las bandas de conducción y de valencia, E_{BC} y E_{BV} , se calcularon mediante las Ecuaciones 14 y 15 (Kannan *et al.*, 2017), donde χ representa la electronegatividad de cada compuesto, 5,82 eV para el CuO y 6,32 eV para el CuWO₄, determinada a partir de la estimación de la electronegatividad elemental del oxígeno, el cobre y el wolframio (Butler & Ginley, 1978). E° es la energía del electrón libre sobre una escala de hidrógeno, aproximadamente 4,5 eV. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 7**. Se observó una notoria separación entre las bandas del CuO cuando este formaba parte de la heteroestructura; lo contrario ocurrió con el CuWO₄, cuyas bandas se unen ligeramente cuando este conforma la heteroestructura. Estas dos tendencias se encuentran intrínsecamente relacionadas con el mecanismo de transferencia de carga asociado a la respuesta fotocatalítica que exhibió la heteroestructura CuO/CuWO₄. Por otra parte, en la heteroestructura el valor de la E_{BC} del CuO fue más bajo que el del CuWO₄, lo que hizo posible la combinación de estos dos óxidos y, subsecuentemente, la transferencia electrónica desde el CuO irradiado al CuWO₄, promoviendo la reducción

Tabla 6. Comparación de la constante de primer orden de la reacción de degradación con la respuesta de heteroestructuras semejantes

Método de preparación	Precursor de wolframio	Fuente de radiación	k (min^{-1})	Contaminante a degradar	Referencia
Ruta húmeda seguida por cristalización a 300°C	Paratungstato de amonio	UV	$1,6 \times 10^{-3}$	Rodamina B	Este trabajo
Hidrotermal asistido por poliol con posterior cristalización a 700 °C	Tungstato de sodio	--	$2,5 \times 10^{-3}$	Azul de metileno	Kannan <i>et al.</i> (2017)
Hidrotermal asistido por poliol con posterior cristalización a 800 °C			$3,6 \times 10^{-3}$		
Hidrotermal seguido por cristalización a 500 °C	Tungstato de sodio	UV	$2,1 \times 10^{-3}$	Fenol	Chen & Xu (2015b)
		vis	$3,9 \times 10^{-4}$		
		vis	$5,85 \times 10^{-3}$	Colorante textil X3B	
Ruta húmeda seguida por cristalización a 300°C	Paratungstato de amonio	UV	$8,23 \times 10^{-1}$	Fluoxetina	Becerra <i>et al.</i> (2025)

Tabla 7. Posiciones de las bandas de valencia y conducción de los tres materiales de estudio

	E_{BV} (eV)	E_{BC} (eV)
Óxido		
CuO	1,985	0,655
CuWO ₄	3,010	0,630
CuO/ CuWO₄		
CuO	1,995	0,645
CuWO ₄	2,875	0,765

Fuente: elaboración propia

de O_2 , acorde con lo reportado en **Chen *et al.*** (2014). A esta transferencia de carga interfacial entre los dos semiconductores que componen la heteroestructura, se atribuye la considerable respuesta fotocatalítica en la degradación de la rodamina B. En este sentido, cabe destacar que el potencial redox del O_2 tiene un valor de -0,33 V y generalmente se mide a 1 atm. Se ha reportado un valor de -0,29 V para 0,2 atm en aire, y -0,16 V para la concentración de 1M en agua (**Nosaka & Nosaka**, 2017). Asimismo, se ha analizado la dependencia con el pH del potencial redox de un electrón, encontrándose cambios en -0,059 pH. Específicamente, para el potencial de reducción de $O_2^{\cdot-}$, se ha propuesto la presencia de dos protones involucrados en la reducción de un electrón, mecanismo alternativo a la variación del potencial redox debida a cambios en el pH, aunados a cambios en otras variables de la cinética de la reacción. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de mineralización del colorante por acción de huecos generados por la movilidad de los portadores de la banda de valencia del tungstato de cobre a la banda de valencia del óxido de cobre, produciéndose así radicales $\cdot OH$. En general, se evidenció que la combinación de los óxidos CuO y $CuWO_4$ en un sistema heteroestructurado exhibió mejor desempeño fotocatalítico que el de los óxidos individuales.

$$E_{BV} = \chi - E^e + 0,5E_{g-i} \quad (14)$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_{g-i} \quad (15).$$

Conclusiones

Los óxidos CuO y $CuWO_4$ y la heteroestructura CuO/ $CuWO_4$ se produjeron exitosamente empleando metodologías de vía húmeda sencillas y reproducibles. A partir del análisis estructural de los tres materiales obtenidos fue posible establecer la presencia de las fases CuO y $CuWO_4$ en los óxidos individuales y la coexistencia de estas dos fases en la heteroestructura. La comparación entre los parámetros de red determinados en un primer análisis semicuantitativo y a partir del refinamiento de Rietveld no evidenció cambios considerables en sus valores, a pesar de la necesidad de incluir fases secundarias en los refinamientos de los difractogramas del $CuWO_4$ y de la heteroestructura CuO/ $CuWO_4$. Desde el punto de vista morfológico, fue posible establecer la formación de láminas delgadas para el CuO, granos de simetría cuasi-regular para el $CuWO_4$, y pequeños granos de $CuWO_4$ que recubrían los poliedros de CuO en la heteroestructura. Por último, en el análisis óptico se establecieron los valores de las energías de banda de *gap*: 1,33 eV como valor de *gap* indirecto para el CuO y 2,90 eV como valor directo para el $CuWO_4$. En la heteroestructura se obtuvo un valor de *gap* de energía directa de 2,66 eV y dos valores de *gap* de energía indirectos de 1,35 y 2,11 eV, asociados al CuO y al $CuWO_4$, respectivamente. En cuanto a la evaluación del desempeño fotocatalítico de los tres materiales obtenidos, en la degradación de rodamina B se determinó que las notables características estructurales, morfológicas y ópticas de la heteroestructura CuO/ $CuWO_4$ hacen de ella una mejor candidata como fotocatalizador que los respectivos óxidos individuales.

Agradecimientos

A la profesora Miryam Rincón Joya, de la Universidad Nacional de Colombia, al profesor Carlos Arturo Parra Vargas, de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, y a la doctora Elaine Cristina Paris, de EMBRAPA Instrumentação, por su valiosa orientación. A la Universidad Francisco de Paula Santander, por el apoyo financiero para la ejecución del proyecto FINU 010-2022.

Conflicto de intereses

La autora declara no tener ningún conflicto de intereses que afecte los resultados presentados en este trabajo.

Referencias

- Alves de Castro, I., Ariane de Oliveira, J., Paris, E. C., Giralddi, T. R., Ribeiro, C. (2015). Production of heterostructured TiO₂/WO₃ Nanoparticulated photocatalysts through a simple one pot method. *Ceramics International*, 41(3), 3502-3510. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.001>
- Amani-Beni, Z. & Nezamzadeh-Ejehieh, A. (2017). A novel non-enzymatic glucose sensor based on the modification of carbon paste electrode with CuO nanoflower: Designing the experiments by response surface methodology (RSM). *Journal of Colloid and Interface Science*, 504, 186-196. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.049>
- Azimi, S. & Nezamzadeh-Ejehieh, A. (2015). Enhanced activity of clinoptilolite-supported hybridized PbS–CdS semiconductors for the photocatalytic degradation of a mixture of tetracycline and cephalexin aqueous solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 408, 152-160. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.07.017>
- Bajiri, M. A., Hezam, A., Namratha, K., Viswanath, R., Drmash, Q. A., Bhojya-Naik, H. S., Byrappa, K. (2019). CuO/ZnO/g-C₃N₄ heterostructures as efficient visible light-driven photocatalysts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103412. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103412>
- Barbosa, M. O., Moreira, N. F. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F. R., Silva, A. M. T. (2016). Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Research*, 94, 257-279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>
- Becerra, L. C. I. F., Malafatti, J. O. D., Paris, E. C., Joya, M. R., Moreira, A. J., Reis, R. Y. N., Lima, J. B., Vargas, C. A. P., Pérez, A. M. R. (2025). Photocatalytic degradation of fluoxetine mediated by CuO/CuWO₄ nanostructures. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 174, 106215. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2025.106215>
- Buthiyappan, A., Abdul Aziz, A. R., Wan Daud, W. M. A. (2016). Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. *Reviews in Chemical Engineering*, 32(1), 1-47. <https://doi.org/10.1515/revce-2015-0034>
- Butler, M. A. & Ginley, D. S. (1978). Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities. *Journal of The Electrochemical Society*, 125(2), 228-232. <https://doi.org/10.1149/1.2131419>
- Chen, H., Leng, W., Xu, Y. (2014). Enhanced Visible-Light Photoactivity of CuWO₄ through a Surface-Deposited CuO. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(19), 9982-9989. <https://doi.org/10.1021/jp502616h>
- Chen, H. & Xu, Y. (2015). Photocatalytic organic degradation over W-rich and Cu-rich CuWO₄ under UV and visible light. *RSC Advances*, 5(11), 8108-8113. <https://doi.org/10.1039/C4RA13952F>
- Darbre, P. (2018). Overview of air pollution and endocrine disorders. *International Journal of General Medicine*, 11, 191-207. <https://doi.org/10.2147/IJGM.S102230>
- Derikvand, H. & Nezamzadeh-Ejehieh, A. (2017). Designing of experiments for evaluating the interactions of influencing factors on the photocatalytic activity of NiS and SnS₂: Focus on coupling, supporting and nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 628-641. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.102>
- Dutta, D. P., Rathore, A., Ballal, A., Tyagi, A. K. (2015). Selective sorption and subsequent photocatalytic degradation of cationic dyes by sonochemically synthesized nano CuWO₄ and Cu₃Mo₂O₉. *RSC Advances*, 5(115), 94866-94878. <https://doi.org/10.1039/C5RA20754A>
- Fujishima, A. & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Gaillard, N., Chang, Y., DeAngelis, A., Higgins, S., Braun, A. (2013). A nanocomposite photoelectrode made of 2.2 eV band gap copper tungstate (CuWO₄) and multi-wall carbon nanotubes for solar-assisted water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(8), 3166-3176. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.104>
- Gizhevskii, B. A., Sukhorukov, Yu. P., Moskvina, A. S., Loshkareva, N. N., Mostovshchikova, E. V., Ermakov, A. E., Kozlov, E. A., Uimin, M. A., Gaviko, V. S. (2006). Anomalies in the optical properties of nanocrystalline copper oxides CuO and Cu₂O near the fundamental absorption edge. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 102(2), 297-302. <https://doi.org/10.1134/S1063776106020105>
- Hervé, P. & Vandamme, L. K. J. (1994). General relation between refractive index and energy gap in semiconductors. *Infrared Physics & Technology*, 35(4), 609-615. [https://doi.org/10.1016/1350-4495\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/1350-4495(94)90026-4)
- Jiang, D., Xue, J., Wu, L., Zhou, W., Zhang, Y., Li, X. (2017). Photocatalytic performance enhancement of CuO/Cu₂O heterostructures for photodegradation of organic dyes: Effects of CuO morphology. *Applied Catalysis B: Environmental*, 211, 199-204. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.034>

- Kannan, S., Mohanraj, K., Sivakumar, G. (2017a). Preparation of Bifunctional CuWO_4 -Based Heterostructure Nanocomposites for Noble-Metal-Free Photocatalysts. *ChemistrySelect*, 2(16), 4484-4498. <https://doi.org/10.1002/slct.201700877>
- Khodami, Z. & Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2015). Investigation of photocatalytic effect of ZnO-SnO_2 /nano clinoptilolite system in the photodegradation of aqueous mixture of 4-methylbenzoic acid/2-chloro-5-nitrobenzoic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 409, 59-68. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.08.013>
- Lahmar, H., Benamira, M., Messaadia, L., Hamdi, M., Avramova, I., Trari, M. (2020). Synthesis, physical and photo-electrochemical properties of Gd_2CuO_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, 816, 152629. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152629>
- Liu, J., Jin, J., Deng, Z., Huang, S.-Z., Hu, Z.-Y., Wang, L., Wang, C., Chen, L.-H., Li, Y., Van Tendeloo, G., Su, B.-L. (2012). Tailoring CuO nanostructures for enhanced photocatalytic property. *Journal of Colloid and Interface Science*, 384(1), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.06.044>
- Montini, T., Gombac, V., Hameed, A., Felisari, L., Adami, G., Fornasiero, P. (2010). Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates. *Chemical Physics Letters*, 498(1-3), 113-119. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.08.026>
- Moss, T. S. (1950). A Relationship between the Refractive Index and the Infra-Red Threshold of Sensitivity for Photoconductors. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 63(3), 167-176. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/63/3/302>
- Nosaka, Y. & Nosaka, A. Y. (2017). Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 117(17), 11302-11336. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>
- Olsen, A. (1976). Lattice parameter determination using Kikuchi-line intersections: application to olivine and feldspar. *Journal of Applied Crystallography*, 9(1), 9-13. <https://doi.org/10.1107/S0021889876010406>
- Omrani, N., Nezamzadeh-Ejhieh, A., Alizadeh, M. (2019). Brief study on the kinetic aspect of photodegradation of sulfasalazine aqueous solution by cuprous oxide/cadmium sulfide nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 162, 290-302. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24352>
- Pourtaheri, A. & Nezamzadeh-Ejhieh, A. (2015). Enhancement in photocatalytic activity of NiO by supporting onto an Iranian clinoptilolite nano-particles of aqueous solution of cefuroxime pharmaceutical capsule. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 338-344. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.08.058>
- Raba-Páez, A. M., D. Malafatti, J. O., Parra-Vargas, C. A., Paris, E. C., Rincón-Joya, M. (2020). Effect of tungsten doping on the structural, morphological and bactericidal properties of nanostructured CuO . *PLOS ONE*, 15(9), e0239868. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0239868>
- Rehman, S., Mumtaz, A., Hasanain, S. K. (2011). Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(6), 2497-2507. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-0143-8>
- Schmitt, P., Brem, N., Schunk, S., Feldmann, C. (2011). Polyol-Mediated Synthesis and Properties of Nanoscale Molybdates/Tungstates: Color, Luminescence, Catalysis. *Advanced Functional Materials*, 21(16), 3037-3046. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100655>
- Sen, S. K., Dutta, S., Paik, L., Paul, T. C., Manir, M. S., Hossain, M., Hossain, M. N. (2021). Dy-doped MoO_3 nanobelts synthesized via hydrothermal route: Influence of Dy contents on the structural, morphological and optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 876, 160070. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160070>
- Souza, E. L. S., Sczancoski, J. C., Nogueira, I. C., Almeida, M. A. P., Orlandi, M. O., Li, M. S., Luz, R. A. S., Filho, M. G. R., Longo, E., Cavalcante, L. S. (2017). Structural evolution, growth mechanism and photoluminescence properties of CuWO_4 nanocrystals. *Ultrasonics Sonochemistry*, 38, 256-270. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.03.007>
- Zhang, H., Yilmaz, P., Ansari, J. O., Khan, F. F., Binions, R., Krause, S., Dunn, S. (2015). Incorporation of Ag nanowires in CuWO_4 for improved visible light-induced photoanode performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(18), 9638-9644. <https://doi.org/10.1039/C4TA07213H>
- Zhang, Q., Zhang, K., Xu, D., Yang, G., Huang, H., Nie, F., Liu, C., Yang, S. (2014). CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 60, 208-337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>