

Oxidación fotoelectrocatalítica de aguas contaminadas con sulfuros empleando fotoánodos de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bajo radiación de UV-Vis

Silvia Fernanda Rojas Vargas

**Universidad Industrial De Santander
Facultad de Ingenierías Físico-Químicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga**

2019

Oxidación fotoelectrocatalítica de aguas contaminadas con sulfuros empleando fotoánodos de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bajo radiación de UV-Vis

Silvia Fernanda Rojas Vargas

Trabajo de Investigación presentado para optar por el título de

Magíster en Ingeniería Química

Director

Dra. Martha Eugenia Niño Gómez

Co-director(es)

Dr. Julio Andrés Pedraza Avella

Mg. María Isabel Carreño Lizcano

Universidad Industrial De Santander

Facultad de Ingenierías Físico-Químicas

Escuela De Ingeniería Química

Bucaramanga

2019

A Dios, primeramente, por hacerme partícipe de sus bendiciones.

A mis padres, guía y ejemplo en el camino de la vida.

A mis hermanos, apoyo y confianza constante en cada reto.

Agradecimientos

A la profesora Martha Eugenia Niño Gómez por la oportunidad de hacer parte de su equipo por segunda vez. Al profe Julio Andrés Pedraza Avella por sus recomendaciones y apoyo. A María Isabel Carreño Lízcano por brindarme su acompañamiento constante.

A COLCIENCIAS por su apoyo como joven investigador mediante el acuerdo 8836.

Al Dr. Próspero Acevedo Peña por su valioso asesoramiento durante la pasantía de investigación en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA)-Unidad Legaria. A Alfredo y Miguel, excelentes personas y compañeros durante mi estancia.

Al Centro de Investigación en Catálisis-CICAT por la acogida y contribución en el desarrollo del trabajo de investigación. Asimismo, al Grupo de Investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Medio Ambiente (GIMBA) donde me brindaron un espacio en su laboratorio, así como con el uso de sus equipos.

A la facultad de ingenierías fisicoquímicas y al Instituto Colombiano de Petróleo por su apoyo económico en la asistencia al evento de carácter internaciones The Fifth Latin American Congress of Photocatalysis, Photoelectrochemistry and Photobiology-LACP2017.

A la escuela de ingeniería química por brindarme su apoyo en las pruebas de espectroscopia Raman.

A mis compañeros de cohorte, fue una experiencia enriquecedora compartir de su conocimiento y aprender juntos.

A los signos zodiacales que estuvieron presentes en todo este camino, me comprendieron y brindan su cariño. A Tauro 18, no olvides que eres un sol.

Tabla de contenido

Introducción.....	15
1. Hipótesis.....	19
2. Objetivos	
2.1. Objetivo General.....	19
2.2. Objetivos Específicos.....	19
3. Marco teórico.....	20
3.1. Problemática ambiental en la industria petrolera.....	20
3.2. Semiconductores desarrollados como fotocatalizadores.....	23
3.3. Fotoelectrocatalisis.....	27
4. Metodología Experimental.....	33
4.1. Preparación de los fotoánodos de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$	33
4.2. Caracterización por microscopia electrónica de barrido (SEM).....	34
4.3. Caracterización por difracción de rayos-X.....	34
4.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	35
4.5. Espectroscopia Raman.....	35
4.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	35
4.7. Caracterización fotoelectroquímica de los fotoánodos $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$	36
5. Resultados Y Discusión.....	37
5.1. Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva	37
5.2. Difracción de rayos X.....	42
5.3. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS).....	44
5.4. Espectroscopia Raman.....	46
5.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	48

5.6. Caracterización Fotoelectroquímica	49
6. Conclusiones.....	65
Referencias Bibliográficas.....	66

Lista de tablas

Tabla 1. Espesor asociado a las películas de Bi_2O_3 con recubrimiento de 1, 3, 5 y 7 capas.	39
Tabla 2. Composición elemental de las películas de Bi_2O_3 con 1, 3, 5 y 7 capas.	40
Tabla 3. Espesor asociado a las películas $\text{Y-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ con $\text{Y}=3, 6$ y 9 ciclos SILAR...	42
Tabla 4. Composición elemental de las películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$	42
Tabla 5. Fotopotencial de las películas de Bi_2O_3 con 1, 3, 5 y 7 capas..	53
Tabla 6. Fotopotencial de los fotoánodos $\text{3-Bi}_2\text{O}_3$ con 3, 6 y 9 ciclos SILAR de Bi_2S_3	56
Tabla 7. Fotopotencial de los fotoánodos $\text{3-Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{5-Bi}_2\text{O}_3$ en presencia de soluciones de 0, 1 y 30 mM de Na_2S	¡Error! Marcador no definido. 61

Lista de figuras

Figura 1. Alineamiento de banda del Bi_2S_3 y Bi_2O_3 versus el electrodo normal de hidrógeno (NHE) y posible proceso de separación de cargas.	28
Figura 2. Imágenes FESEM de las películas de Bi_2O_3 con recubrimiento de (a, b) 1; (c, d) 3; (e, f) 5 y (g, h) 7 capas.	38
Figura 3. Composición elemental por EDS para la película de 7- Bi_2O_3	40
Figura 4. Imágenes FESEM de las películas de Bi_2O_3 con (a, b) 3; (c, d) 6; (e, f) 9 ciclos SILAR y (g, h) 9- Bi_2S_3	41
Figura 5. Composición elemental por EDS para la película de a) 9- $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ y b) 9- Bi_2S_3	43
Figura 6. Espectro DRX de la película 9- $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$	44
Figura 7. Diagrama de Koubelka Munk para la determinación del ancho de banda de las películas de: a) Bi_2O_3 con 1, 2 y 3 capas y b) 3C- Bi_2O_3 con ciclos 3,6 y 9 Ciclos SILAR de Bi_2S_3 ...	46
Figura 8. Diagrama de Kubelka Munk para la determinación del ancho de banda de las películas de 3- Bi_2O_3 con 3, 6 y 9 Ciclos SILAR de Bi_2S_3 : a) Espectro general de absorción y b) Rango de absorción visible.....	47
Figura 9. Espectro Raman de la película 3- $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ y de la malla de Ti.....	48
Figura 10. Espectroscopia Raman de las películas Y- $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$	49
Figura 11. a) Espectro de alta resolución y escaneo extendido XPS de b) C 1s; c) O 1s y d) Bi 4f para el fotoánodo 9- $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$	50
Figura 12. OCP de los fotoánodos de Bi_2O_3 con 1, 3, 5 y 7 capas en NaClO_4	51
Figura 13. Alineamiento de niveles de Fermi en un semiconductor..	52
Figura 14. a) LSV y b) Cronoamperometría shoepada en la variación de número de capas de Bi_2O_3	54

- Figura 15.** OCP de los fotoánodos 3- Bi_2O_3 con 3, 6 y 9 ciclos SILAR de Bi_2S_3 en NaClO_4 a 0.1 M, pH=7 55
- Figura 16.** a) LSV y b) cronoamperometría en la variación de número de ciclos de Bi_2S_3 57
- Figura 17.** a) EIS y b) Diagrama de Bode de los fotoánodos con 1, 3, 5 y 7 capas de Bi_2O_3 ; c) EIS y d) Diagrama de Bode de los fotoánodos 3- Bi_2O_3 con 3, 6 y 9 ciclos SILAR..... 59
- Figura 18.** OCP de los fotoánodos 3- Bi_2O_3 y 5- Bi_2O_3 en presencia de soluciones de 0, 1 y 30 mM de Na_2S 60
- Figura 19.** LSV de los fotoánodos 3- Bi_2O_3 y 5- Bi_2O_3 en presencia de soluciones de 1 y 30 mM de Na_2S 62
- Figura 20.** LSV de los electrodos de 3- Bi_2O_3 con 3, 6 y 9 ciclos SILAR en presencia de 0, 1 y 30 mM de Na_2S 63
- Figura 21.** LSV de los electrodos de 9- Bi_2S_3 con 0, 3, 5 capas de Bi_2O_3 en presencia de 30mM de Na_2S 64

Resumen

Título: Oxidación fotoelectrocatalítica de aguas contaminadas con sulfuros empleando fotoánodos de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ bajo radiación de UV-Vis*

Autor: Silvia Fernanda Rojas Vargas **

Palabras clave: Fotoelectrocatalisis, fotoánodos heteroestructurados de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, transporte electrónico, transformación de sulfuros.

La fotoelectrocatalisis se presenta como una alternativa viable para la transformación de los sulfuros contenidos en el agua de producción y residual, al ser una tecnología capaz de crear cambios en la estructura química de compuestos tóxicos orgánicos e inorgánicos hasta descomponerlos en sustancias menos peligrosas. Se sintetizaron fotoánodos heteroestructurados de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con propiedades semiconductoras tipo “n” y mostraron una alta fotorespuesta en presencia de radiación UV-Vis. Se evaluó el efecto de la cantidad de capas de la película de Bi_2O_3 (1, 3, 5 y 7 capas) y el número de ciclos SILAR de Bi_2S_3 depositados (3, 6 y 9) sobre la actividad del material. Las propiedades fotoelectroquímicas permitieron encontrar la cantidad adecuada de ambos semiconductores. El fotoánodo con 3 capas de Bi_2O_3 y 9 ciclos SILAR de Bi_2S_3 presentó el mejor transporte electrónico desde la interface electrodo/electrolito en medio sulfurado, siendo aproximadamente tres veces mayor respecto al medio sin contenido de sulfuros. Las películas basadas en $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, son delgadas y presentan una morfología más definida a medida que se deposita una mayor cantidad de sulfuro de bismuto. Los resultados de DRX y espectroscopia Raman permitieron identificar las fases presentes en el material; por medio de XPS se evidenciaron los estados de oxidación. El par redox sulfuro- sulfito contenidos en el sistema de reacción genera una adecuada estabilidad química del fotoánodo e incrementa el transporte de electrones.

* Trabajo de investigación de Maestría.

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dra. Martha Eugenia Niño Gómez. Co-Director: Dr. Julio Andrés Pedraza Avella- Mag. María Isabel Carreño Lízcano.

Abstract

Title: Photoelectrocatalytic oxidation of water contaminated with sulfides using $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ photoanodes under UV-Vis radiation*

Author: Silvia Fernanda Rojas Vargas **

Keywords: Photoelectrocatalysis, $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ hetero-structured photo-electrodes, electronic transport, sulfide transformation.

Photoelectrocatalysis is presented as a viable alternative for the transformation of the sulphides contained in the production and wastewater, as it is a technology capable of creating changes in the chemical structure of organic and inorganic toxic compounds until they are broken down into less dangerous substances. Heterostructured photo-anodes of $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ with semiconductor properties type "n" were synthesized and showed a high photoresponse in the presence of UV-Vis radiation. The effect of the amount of layers of the Bi_2O_3 film (1, 3, 5 and 7 layers) and the number of SILAR cycles of Bi_2S_3 deposited (3, 6 and 9) on the activity of the material was evaluated. The photoelectrochemical properties allowed to find the right amount of both semiconductors. The photoanode with 3 layers of Bi_2O_3 and 9 SILAR cycles of Bi_2S_3 presented the best electronic transport from the electrode / electrolyte interface in sulphurated medium, being approximately three times greater than the medium without sulphide content. $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ -based films are thin and have a more defined morphology as a greater amount of bismuth sulfide is deposited. The results of DRX and Raman spectroscopy allowed to identify the phases present in the material; Oxidation states were evidenced by XPS. The sulfur-sulphite redox pair contained in the reaction system generates adequate chemical stability of the photoanode and increases electron transport.

* Master's research work.

** Faculty of Physicochemical Engineerings. School of Chemical Engineering. Director: Ph.D Martha Eugenia Niño Gómez. Co-Director: Ph.D. Julio Andrés Pedraza Avella - Mtr. María Isabel Carreño Lízcano.

Introducción

A la industria petrolera se asocian grandes volúmenes de agua de desecho con componentes orgánicos e inorgánicos provenientes de la extracción del petróleo, a esta corriente acuosa se le denomina agua de producción (Igunnu & Chen, 2014). La presencia de agua durante este proceso se debe al contacto del petróleo con el agua atrapada entre las capas de roca adyacentes y en la zona de hidrocarburos de los pozos de extracción (Obire & Amusan, 2003), así como la inyección de agua en procesos de recobro secundario (Argonne National Laboratory, Veil, Puder, Elcock, & Redweik Jr., 2004; Neff, 2004). Dicho proceso se basa en el aumento de la presión de los pozos de extracción con el fin de mantener o mejorar la tasa de recuperación barriles de petróleo (Duarte & Ribero, 2004; Reynolds, 2003). En ese sentido, el volumen de agua que interviene en el proceso aumenta en gran proporción de acuerdo a la edad y necesidades de cada pozo, llegándose a obtener de 3 y 10 barriles de agua por cada barril de petróleo extraído (Arnold et al., 2004; Robinson, 2013).

Posterior al proceso de extracción, se lleva a cabo la refinación de petróleo, destinada a la obtención de diferentes derivados por medio de procesos que incluyen el fraccionamiento y transformaciones químicas a distintas temperaturas del crudo para obtener fracciones comerciales. A los distintos tratamientos se encuentran asociados grandes cantidades de aguas generadas con altos niveles de contaminantes, causados por las condiciones de procesamiento del petróleo y que resultan en un evidente desafío para la industria al crear importantes problemas ambientales como consecuencia de los tratamientos inadecuados otorgados a las aguas residuales (Devi et al., 2017).

Al entrar en contacto con los hidrocarburos, así como con la formación geológica de los pozos, el agua adquiere ciertas características que pueden afectar su toxicidad de acuerdo a los

compuestos que entren en contacto con ella. Los diferentes componentes que pueden presentarse en las aguas asociadas a la industria petrolera son: grasas, metales pesados, radioisótopos, compuestos químicos de producción, sales, microorganismos, oxígeno y gases disueltos. Dentro de los gases comúnmente hallados en el agua se encuentran el CO_2 , O_2 y H_2S (Arthur, Langhus, & Patel, 2005; Fakhru'l-Razi et al., 2009); este último es un agente químico de alto riesgo debido a sus propiedades corrosivas, tóxicas y olor característico, confiriéndole a las aguas de producción propiedades similares y generando la necesidad de un tratamiento eficiente para minimizar su efecto, considerando además que su poca solubilidad en agua y el hecho de que actúe como ácido débil, promueve su descomposición en sulfuros (Ma et al., 2008). Los tratamientos a los que se somete la corriente acuosa dependen de la composición de la misma, así como del uso que vaya a ser conferido al agua resultante; generalmente estos tratamientos se clasifican en primarios, secundarios y terciarios e incluyen diferentes métodos físicos, químicos y biológicos dispuestos de acuerdo a las características del efluente, ya sea por medio de la adición de aditivos floculantes, filtración, separación por gravedad o haciendo uso de membranas sintéticas (dos Santos, Bezerra Rocha, de Araújo, de Moura, & Martínez-Huitle, 2014; Pintor, Vilar, Botelho, & Boaventura, 2016). La aplicación de tratamientos primarios, siendo estos principalmente métodos físicos, logran la sedimentación de sólidos y grasas dispersas; de forma posterior, se lleva a cabo un tratamiento secundario, que busca la eliminación de compuestos disueltos mediante la adición de floculantes o coagulantes (Ahmadun et al., 2009). A pesar de que las aguas residuales aceitosas son sometidas a estos tratamientos (Pintor et al., 2016), contaminantes como los sulfuros no pueden ser eliminados mediante dichos procesos, por lo que se hace necesario el estudio de tecnologías que permitan su transformación a través de un tratamiento terciario. No obstante, algunos tratamientos terciarios, especialmente los biológicos, requieren de tiempos de residencia

altos, adicionando el hecho de que son procesos discontinuos (Zaman & Chakma, 1995); debido a esto, se ha propuesto el uso de procesos de oxidación avanzada (POAs), como los fotocatalíticos y fotoelectroquímicos, encaminados hacia la transformación del agua contaminada con sulfuros, que bajo condiciones apropiadas, pueden conllevar a la obtención de productos de valor agregado como el hidrógeno y azufre (Kawade et al., 2014).

La fotoelectrocatalisis se presenta como una alternativa viable para la transformación de los sulfuros contenidos en el agua de producción y residual, puesto que es una tecnología capaz de crear cambios en la estructura química de compuestos tóxicos orgánicos e inorgánicos hasta descomponerlos en sustancias menos peligrosas (Bard & Faulkner, 1944; Fujishima & Honda, 1972). Este proceso combina la fotocatalisis y electroquímica, donde la activación de un semiconductor mediante la absorción de fotones de radiación visible o ultravioleta (fotocatalisis) genera huecos (h^+) que son acumulados en la banda de valencia (BV) del material para actuar como especies oxidantes y, electrones (e^-) que, luego de saltar de la BV a la banda de conducción (BC), son transportados a través de un circuito externo hacia el cátodo gracias a una diferencia de potencial producida por la aplicación de un voltaje determinado, llevándose a cabo reacciones de reducción (Garcia, 2014; Gualdrón, 2014). De esta forma se controla la alta tasa de recombinación del par e^-/h^+ , promueve la separación de los productos y la recuperación del catalizador; de otra parte, la posibilidad de emplear radiación solar como fuente de activación, permitiría disminuir el gasto de electricidad de los procesos fotoelectroquímicos.

Dentro de los semiconductores empleados para la transformación de sulfuros, principalmente en procesos fotocatalíticos, se encuentran óxidos metálicos y sulfuros metálicos (Chaudhari et al., 2011; Grzyll, Thomast, & Barile, 1989; Gurunathan et al., 2008; Kauppi, Kanervo, Lehtonen, & Lefferts, 2015; Naman & Grätzel, 1994; Yu & Zhou, 2015). Los sulfuros

metálicos son los materiales más estudiados debido a su naturaleza azufrada y su afinidad con el sistema de reacción, sin embargo, presentan problemas de fotodescomposición ocasionadas por un ancho de banda pequeño. Por otra parte, se encuentran los materiales basados en óxidos metálicos, que representan una alternativa valiosa, dado que presentan un ancho de banda mayor, no obstante, un porcentaje significativo de ellos absorben en la región ultravioleta y limitan el aprovechamiento de la energía solar para su activación. Asimismo, una cantidad considerable de materiales óxidos metálicos empleados en diversas aplicaciones catalíticas pueden contener galio e indio, dos compuestos altamente contaminantes y tóxicos para el ambiente (Bradley, 1997).

En el sistema fotoelectroquímico, los semiconductores se convierten en uno de los principales componentes debido a que son los activadores del transporte electrónico y llevan a cabo las reacciones de oxidación. Además, teniendo en cuenta la importancia de la industria petrolera y los grandes volúmenes de agua contaminada con sulfuros generados por esta, así como la poca disponibilidad de materiales idóneos para su transformación que no causen mayor contaminación en comparación con el sistema inicial, se propone la síntesis de semiconductores químicamente estables y activos bajo radiación de luz visible para la transformación de sulfuros contenidos en aguas contaminadas con azufre en celdas fotoelectroquímicas. que presenten una buena respuesta fotoelectrocatalítica y la posibilidad de generar especies de valor agregado como el hidrógeno.

En el presente documento se encuentran los aportes obtenidos durante la preparación y caracterización de fotoánodos heteroestructurados basados en $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fotoactivos en el rango visible. El estudio del acople entre bandas de estos dos semiconductores fue evidenciado por técnicas fotoelectroquímicas y su aplicación potencialmente promisoría para el tratamiento de aguas contaminadas con sulfuros.

1. Hipótesis

Las películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ favorecerán el transporte electrónico y estabilidad química con el medio de trabajo en la oxidación fotoelectrocatalítica de aguas contaminadas con sulfuros.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Evaluar la actividad fotoelectrocatalítica bajo luz visible de películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ soportados sobre mallas de titanio para la oxidación de aguas contaminadas con sulfuros.

2.2 Objetivos Específicos

- 2.2.1 Determinar el efecto del número de capas de óxido de bismuto y el número de ciclos de sulfuro de bismuto en las propiedades fotoelectroquímicas de las películas delgadas de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$.
- 2.2.2 Analizar el efecto de la modificación del Bi_2O_3 con Bi_2S_3 en las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de las películas delgadas basadas en $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$.
- 2.2.3 Evaluar microelectrolíticamente el efecto del sulfuro en los fotoánodos basados en $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ activos bajo radiación de luz UV-visible en la oxidación de aguas contaminadas con sulfuros, en una celda fotoelectroquímica de tres electrodos.

3 Marco teórico y estado del arte

3.1 Problemática ambiental en la industria petrolera

Dentro de la industria del petróleo, los sulfuros se encuentran contenidos en las aguas de producción o como recurso en el proceso de refinación. Las primeras se originan como resultado de un recobro secundario que busca generar presión en el pozo y permitir la salida de los hidrocarburos mezclados con agua, como también del agua que se encuentra presente en la zona de petróleo y sus adyacentes; mientras las segundas se originan a causa de los diferentes tratamientos a los que es sometido el crudo, que está compuesto por miles de hidrocarburos en fracciones, de composición y propiedades aproximadamente constantes, y destilan entre temperaturas prefijadas para ser empleados en las diversas ramas de la industria. Una vez en la superficie, son empleados distintos procesos de separación del sistema hidrocarburo-agua, originándose dos de las más grandes corrientes residuales de la industria petrolera (dos Santos et al., 2014; Fakhru'l-Razi et al., 2009; Rosenkranz, 1992).

Estas corrientes de agua contienen gran variedad de compuestos y elementos tales como: cationes, aniones, metales, radioisótopos, compuestos químicos de producción, hidrocarburos y gases disueltos. Dentro de estos últimos se encuentran el CO_2 , O_2 y H_2S (Hansen & Davies, 1994); siendo el ácido sulfhídrico consecuencia de la proliferación de microorganismos anaerobios capaces de utilizar compuestos de azufre, como las bacterias sulfato reductoras (BSR) y tiosulfato reductoras (BSTSR), donde el S actúa como aceptor final de electrones en la oxidación de materia orgánica (Lineamiento para la vigilancia sanitaria y ambiental del impacto de los olores ofensivos de la salud y calidad de vida de las comunidades expuestas en áreas urbanas, 2012). Al disolverse

el H_2S en agua, se acidifica la corriente del proceso ocasionando problemas en equipos de planta, sistema de tuberías, medio ambiente y alta toxicidad al ser humano. Dependiendo las condiciones de pH, este tipo de corrientes pueden contener tanto ácido sulfhídrico como iones sulfuro.

Se estima que por un barril de petróleo se producen tres de agua; sin embargo, este volumen tiende a aumentar de acuerdo con las características físicas, químicas y geológicas del pozo, llegando a obtenerse de 10 a 12 barriles de agua respecto a uno de petróleo (Arnold et al., 2004). De esta forma, se evidencian los altos volúmenes de agua producida que debe ser tratada para evitar su acción tóxica en el medio ambiente o su posible reúso en alguna etapa del proceso de crudo (Arnold et al., 2004; Robinson, 2013; Szép & Kohlheb, 2010).

Distintos tratamientos físicos, químicos y biológicos se llevan a cabo en busca de contrarrestar el amplio contenido de compuestos orgánicos, inorgánicos, gases, metales, iones, hidrocarburos, entre otros, que se encuentran en las aguas, generados por la industria petrolera y sus derivados. Tratamientos primarios y secundarios como: arrastre con vapor, separación de aceite API, flotación por aire disuelto, sedimentación, filtración y absorción mediante carbón activado, permiten la eliminación de amoníaco, remoción de grasas, aceites, compuestos orgánicos solubles, partículas en suspensión, arena, compuestos fenólicos, eliminación de gases ligeros de hidrocarburos, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico (Chaubey, Sahu, James, & Maity, 2013; Fakhru'l-Razi et al., 2009). Adicionalmente, se emplean métodos químicos basados en la adición de un floculante o coagulante que promueva la aglomeración de grasas remanentes que se encuentren aún suspendidos. Pese a esto, en las etapas mencionadas no se lleva a cabo de forma eficiente la eliminación de sulfuros, que requieren de tratamientos específicos, con lo cual se incluye un tratamiento terciario donde se emplean diferentes tecnologías relacionadas con el uso de membranas sintéticas, procesos biológicos o termoquímicos (Fakhru'l-Razi et al., 2009; Lee &

Neff, 2011; Pintor et al., 2016). Las membranas sintéticas de nanofiltración u ósmosis inversa presentan porcentajes de remoción significativos, sin embargo, logran una transferencia del contaminante más no una transformación del mismo (Mondal & Wickramasinghe, 2008). Los tratamientos biológicos aerobios o anaerobios requieren tiempos de residencia largos debido a la estabilización de cultivos y las diversas etapas para la transformación de sulfuros a sulfitos, limitando su aplicabilidad (Vaiopoulou, Melidis, & Aivasidis, 2005). Finalmente, procesos termoquímicos indican una desventaja debido a las grandes masas de sulfuros y metales que deben ser recalentados y recocidos a distintas temperaturas de operación para llevar a cabo la descomposición de H_2S (Zaman & Chakma, 1995). Debido a su baja efectividad en la descomposición de esta carga química, se hace necesaria la inclusión de nuevas tecnologías que promuevan una disociación de las moléculas más no un traspaso de ellas hacia los diferentes procesos y finalmente en su disposición, ya sea hacia fuentes hídricas, su reutilización en algunas de las etapas de procesamiento del hidrocarburo o como objeto de producción de derivados.

Tecnologías de tratamientos terciarios relacionadas con procesos de oxidación avanzada representan una propuesta de gran interés debido a la formación de radicales e iones hidroxilo que, junto con los huecos fotogenerados, presentan un alto poder oxidante capaz de atacar la estructura química del contaminante. Dentro de este grupo se encuentra la fotoelectrocatalisis, un proceso en el que un semiconductor soportado es activado mediante la incidencia y absorción de fotones, conduciendo a la generación de pares e^-/h^+ . Dicho par permite, por un lado, la oxidación de las moléculas de interés (mediante el consumo de los huecos en la interface fotoánodo-electrolito) y por el otro, la posible generación de productos de valor agregado como el hidrógeno a través de la reducción de agua (mediante el consumo de los electrones generados, que son conducidos al cátodo).

3.2 Semiconductores desarrollados como fotocatalizadores

Para la transformación de sulfuros han sido desarrollados diferentes semiconductores óxidos metálicos. El dióxido de Titanio (TiO_2) dopado con nitrógeno ha sido estudiado debido a que la modificación con este anión permite una mayor absorción en el rango visible, puesto que el TiO_2 tiene una brecha energética de 3.2 eV que limita el aprovechamiento de la luz solar a tan sólo 5%, además de una tasa significativa de recombinación de portadores de carga (Sreethawong, Laehsalee, & Chauadej, 2008). Adicionalmente, muchos otros sistemas óxidos metálicos han sido estudiados tales como ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZnO , In_2O_3 , CeO_2 (Yu & Zhou, 2015), y óxidos mixtos como CuGaO_2 (3658 $\mu\text{mol/h}$ de H_2) (Gurunathan et al., 2008), $\text{CuGa}_{0.935}\text{In}_{0.065}\text{O}_2$ (3792 $\mu\text{mol/h}$ de H_2) (Gurunathan et al., 2008), FeGaO_3 (Subramanian, Baeg, Mi, & Moon, 2009), $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17-x}\text{N}_x$ (4283 $\mu\text{mol/h}$ de H_2) (Kanade et al., 2007), $\text{CuGa}_{1.4}\text{FeO}_4$ (4300 $\mu\text{mol/h}$ de H_2) (Gurunathan et al., 2008), sin embargo, elementos como el galio, indio y niobio se consideran tóxicos en ambientes naturales implicando una adición de compuestos dañinos al medio a descontaminar (Luiz-Silva, Machado, & Matos, 2008; Tambwekar & Subrahmanyam, 1997). Por otra parte, dentro de los semiconductores tipo óxidos metálicos se encuentra el óxido de bismuto (Bi_2O_3), que se convierte en un material de interés por sus propiedades físicas tales como amplio ancho de banda (de 2 a 3.96 eV), alto índice de refracción, permitividad dieléctrica, fotoconductividad y fotoluminiscencia. Este óxido presenta polimorfismo en cinco fases diferentes: α , β , γ , δ y ω - Bi_2O_3 (Lokhande, Ubale, & Patil, 1997; Mallahi, Shokuhfar, Vaezi, Esmailirad, & Mazinani, 2014), siendo α y δ estables a baja y alta temperatura, respectivamente, mientras que las demás son metaestables a alta temperatura. De las fases mencionadas anteriormente, la β - Bi_2O_3 (triclínica) presenta la mayor absorción de energía en la región visible gracias a una brecha energética de 2.4

eV y un mayor rendimiento fotocatalítico respecto a sus otras fases (Fruth et al., 2012; Labib, 2015; Oudghiri-Hassani et al., 2015).

En procesos fotocatalíticos es difícil la recuperación de las partículas del fotocatalizador, es por ello que se busca la preparación de películas del óxido metálico pues resulta en el mejor y más práctico uso del Bi_2O_3 . Existen distintos métodos para preparación de películas de óxido de bismuto como deposición de láser pulsado, evaporación al vacío o deposición de vapor químico bajo presión atmosférica; sin embargo, resultan en métodos costosos y sus aplicaciones son limitadas. Una de las formas prácticas, de bajo costo y con cierto control sobre variables de preparación para la síntesis del óxido de bismuto, se encuentra la obtención de películas semiconductoras a partir de soluciones empleando la técnica *dip-coating* para su deposición sobre un sustrato conductor (Brinker & Scherer, 1990).

Adicionalmente, Kate y colaboradores reportaron un material sulfuro metálico con alta eficiencia en la producción de H_2 en un medio alcalino y con adsorción de H_2S in situ por medio de nanoestructuras de Bi_2S_3 , el cual tiene un ancho de banda entre 1.2-1.7 eV y permite la conversión directa de luz solar a electricidad (Yu & Zhou, 2015). Asimismo, Bessekhoud y colaboradores determinaron que el sulfuro de bismuto es un material apropiado puesto que captura gran parte de la radiación solar, además de que los iones S^{2-} actúan como donadores de electrones que le confieren buena estabilidad química contra la fotocorrosión. El Bi_2S_3 puede descomponer fotoelectroquímicamente el sulfuro a formas menos peligrosas como polisulfuros e hidrógeno; lo cual proyecta un buen camino hacia el proceso de almacenamiento de energía que podría significar una alternativa promisoría en la fotodegradación de aguas contaminadas con sulfuros (Bessekhoud, Mohammedi, & Trari, 2002).

El sulfuro de bismuto se presenta como un material versátil con aplicaciones en baterías de ion litio, celdas solares, fotocatalisis y como electrodos supercapacitores debido a que son electroquímicamente activos. Para la preparación del sulfuro de bismuto han sido empleadas técnicas como rocío pirolítico, depósito de baño químico y deposición electroquímica, siendo mayormente empleado el método de deposición de baño químico (Lokhande et al., 1997; Mane & Lokhande, 2000), sin embargo, tanto esta técnica como la de spray pirólisis emplean agentes complejantes que aumentan el costo de preparación de los materiales para su reproducción a escala industrial. Vadivel y colaboradores sintetizaron nanobarras de Bi_2S_3 por un método de precipitación mostrando una densidad de corriente de 1Ag^{-1} [10]. Por otra parte, comparado con otras técnicas, el método de reacción y adsorción de capas iónicas sucesivas (SILAR-Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) es práctico, de bajo costo y con un consumo menor de tiempo para la deposición de películas delgadas semiconductoras, destacando su aplicabilidad en la deposición de películas delgadas de grandes áreas. Fue introducido en la mitad de los ochentas por Nicolau (Nicolau, 1985) y ha sido empleado principalmente para el crecimiento de compuestos multicapas como CdS, ZnS y CdS/ZnS. El método SILAR consiste en un sustrato que es sumergido separadamente en dos soluciones precursoras, una catiónica y otra aniónica, con un baño de agua intermedio posterior a la inmersión en cada uno de los precursores para retirar las especies que no reaccionaron. Raut y colaboradores llevaron a cabo la preparación de películas delgadas de sulfuro de bismuto por medio del método mencionado a temperatura ambiente sobre acero inoxidable, donde se formaron nanopartículas interconectadas con una morfología superficial nanoporosa que presentaron buenas propiedades fotoelectroquímicas en un electrolito acuoso de Na_2SO_4 (Desale et al., 2012). A partir de lo descrito anteriormente, se presume que los

sulfuros metálicos presentarían un comportamiento deseable en las aguas contaminadas con sulfuros, especialmente el Bi_2S_3 .

Yang y colaboradores llevaron a cabo una revisión teórica acerca de semiconductores basados en óxidos metálicos funcionalizados con polímeros, destacando una mejor fotorespuesta del material al aumentar su fotosensibilidad, densidad de fotocorriente y dirección de la fotoconductividad debido a la sinergia y el ancho de banda interrelacionados entre el semiconductor y polímero (Yang, Jiang, & Wei, 2016). Este estudio, al igual que el llevado a cabo por Zhang et al., en el que desarrollaron materiales composites basados en CdS /Carbón mesoporoso, resaltan el desarrollo de materiales compuestos que presentan mayor fotosensibilidad, atribuida al acople entre los dos componentes, lo cual permite una mejor transferencia de electrones y una menor recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Lu y colaboradores prepararon materiales compuestos basados en $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, con morfología de nanohilos de sulfuro de bismuto insertados en microhojas de óxido de bismuto. Analizaron la fotorespuesta al vacío de estos materiales observando una mejora en la misma debido a la formación heteroestructural que permitió una separación efectiva de portadores de carga e inhibió la recombinación de los portadores de carga en el Bi_2S_3 . Estos estudios permitieron concluir que los materiales compuestos preparados de manera correcta pueden mostrar mejores propiedades respecto a cada uno de ellos por separado (F. Lu et al., 2014). La figura 1 muestra la generación de los pares electrón-hueco a partir de una longitud de onda determinada. De esta forma, los electrones localizados en la banda de conducción del sulfuro de bismuto tienen la tendencia a transferirse a la banda de conducción del óxido de bismuto, permitiendo la separación efectiva de los portadores de carga, previniendo la recombinación de los mismos. Con lo cual, la

concentración de los portadores aumenta en el circuito, incrementando a su vez la conductividad del material.

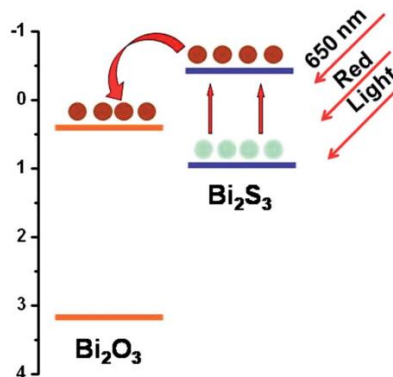


Figura 1. Alineamiento de banda del Bi_2S_3 y Bi_2O_3 versus el electrodo normal de hidrógeno (NHE) y posible proceso de separación de cargas (F. Lu et al., 2014).

Aunque ha sido poco el estudio fotoelectroquímico de materiales en un medio acuoso contaminado con sulfuros (van de Krol, 2012), este proceso busca proveer sistemas de alta densidad de energía destacando el desarrollo de nuevos materiales y la exploración de recursos químicos para protección del medio ambiente (Alonso Vante, 2003).

3.3 Fotoelectrocatalisis

La fotoelectrocatalisis es de gran interés ya que integra las características principales de la electroquímica y la fotocatalisis, donde un semiconductor soportado sobre un sustrato es iluminado con radiación visible o ultravioleta y paralelamente es sometido a una diferencia de potencial para dar paso a los procesos anódicos y catódicos fotoinducidos que determinarán el rendimiento global del sistema. Es una tecnología alternativa de oxidación de compuestos contaminantes que puede brindar una mayor eficiencia debido a su alta capacidad oxidativa. Lo

anterior debido a que la transferencia electrónica a través de la interfaz semiconductor/electrolito busca recuperar la máxima cantidad de energía eléctrica o química al minimizar la disipación de la energía de excitación (Bilmes, Candal, Arancibia, & Loeb, 2001). Li y colaboradores combinaron los procesos fotocatalíticos y electroquímicos para el tratamiento de corrientes compuestas por agua, aceites y grasas encontrando un mayor rendimiento del proceso fotocatalítico asistido por potencial en comparación a la respuesta obtenida sólo por fotocátalisis heterogénea o electroquímica (Ma et al., 2008).

Un proceso fotoelectrocatalítico emplea un electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER) y un contraelectrodo (CE). El ET, en el cual se soporta el semiconductor seleccionado, actúa como ánodo y bajo radiación visible o ultravioleta es activado, promoviendo así la excitación de los electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) para generar los pares electrón-hueco. Los huecos son acumulados en el semiconductor, mientras que los electrones son transportados desde la interfase solución electrolítica-material, a través de la película semiconductor, hasta el sustrato conductor para luego ser conducidos por el circuito externo de la celda fotoelectroquímica hasta el contraelectrodo (CE) para generar una respuesta en fotocorriente. De esta manera, los pares electrón-hueco son separados, inhibiendo la recombinación de los portadores de carga concentrados en los dos electrodos. Finalmente, el circuito se completa con el ER que busca mantener un potencial constante contra el cual se mide el voltaje aplicado al ET (Bilmes et al., 2001; Finklea, 1983).

Las reacciones electroquímicas son reacciones químicas heterogéneas que se llevan a cabo en la interfase electrodo/electrolito en la cual ocurre una transferencia de carga. La evaluación de actividad de las películas se lleva a cabo mediante su uso como fotocatalizador,

fotocatalizador o en celdas solares. Por otra parte, una caracterización fotoelectroquímica permite no sólo la evaluación del material (Acevedo Peña & González, 2013; Berger, Monllor-Satoca, Jankulovska, Lana-Villarreal, & Gómez, 2012; Bilecka, Barczuk, & Augustynski, 2010; Muñoz, 2007; Tsui, Homma, & Zangari, 2013; H. Zhang, Zhao, Zhang, & Quan, 2008), sino que puede brindar información acerca de la distribución de estados superficiales en el material (Kong, 2008; Xin, Liu, Li, Chen, & Ma, 2013), propiedades semiconductoras, entre otras.

En el proceso fotoelectroquímico para la oxidación de aguas contaminadas con sulfuros y la producción de hidrógeno, las reacciones que ocurren en el medio a estudiar deben tener en cuenta el pH como una de las condiciones más importantes debido a que el H₂S es un ácido débil diprótico, es decir, tiene dos valores de pK_a (6.97 y 12.90), rango donde se disocia y mantiene su equilibrio con los iones hidrosulfuro y sulfuro. El conjunto de reacciones posibles es:

Las reacciones inician con la generación del par electrón/hueco:



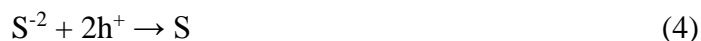
A condiciones neutras pK₁= 6.97, se forma el ion hidrogenosulfuro:



En un medio básico (pK₂=12.90), el ácido reacciona para generar:



El ion sulfuro reacciona con los huecos generados en la interfase semiconductor-electrolito formando azufre en el ánodo:



Mientras se da la formación de H₂ en el contraelectrodo por la interacción del agua con los electrones en la interfase contraelectrodo-solución:



Teniendo en cuenta el azufre formado en el ánodo en medio alcalino, resulta una solución sulfuro alcalina que lleva a la formación de disulfuros y polisulfuros que interfieren con la formación del producto de hidrógeno:



Los polisulfuros también pueden formarse en el ánodo:



El polisulfuro compite con los protones involucrados en la reducción y su acumulación disminuye la eficiencia de la evolución de hidrógeno:



Adicionalmente, estos iones polisulfuro formados son amarillos y pueden actuar como filtro óptico reduciendo la captura de radiación visible por parte del fotoelectrocatalizador.

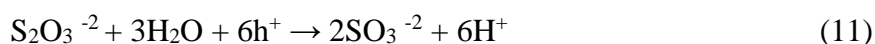
Como solución a este problema se adiciona el ion sulfito (SO₃⁻²) al sistema de reacción, que podría reaccionar con azufre evitando la generación de polisulfuro, produciendo el ion tiosulfato (S₂O₃⁻²) cuyas soluciones son ópticamente transparentes y se reduce en una tasa menor que los protones (Milczarek et al., 2003):



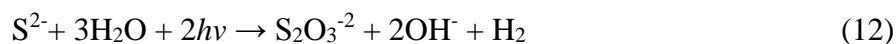
Con lo cual, la siguiente reacción oxidativa que se lleva a cabo es:



Algunos fotocatalizadores poseen una BV con el potencial adecuado para dar paso a la oxidación de tiosulfato y permitir la regeneración del ion sulfito, que contribuya a una producción de hidrógeno más constante.



Y siendo la reacción de evolución de hidrógeno completa como:



Por esta razón, los sistemas basados en soluciones de S²⁻/SO₃⁻² se encuentran ampliamente reportados, puesto que constituyen un par redox que permite oxidar y reducir especies sulfuro y sulfito en solución manteniendo el intercambio de electrónico en la interfase electrodo/electrolito. Esta solución puede inhibir la inestabilidad producida por procesos de autooxidación del sulfuro con otros agentes de sacrificio que puedan llegar a presentar los sulfuros metálicos. Lo anterior hace el estudio del óxido de bismuto importante puesto que, a diferencia de los materiales sulfurados, podría presentar una mayor resistencia a la auto-oxidación del material con el medio de reacción debido a su composición, sin embargo, no ha sido probada su eficiencia en la oxidación fotoelectrocatalítica de aguas con contenido de sulfuros (Yu & Zhou, 2015); por otra parte, la formación de una heterounión con un sulfuro metálico podría representar un rendimiento más significativo acompañado de la más adecuada estabilidad, teniendo en cuenta la afinidad que podría generarse entre este y el medio reaccionante. Así mismo, las tecnologías

fotoelectroquímicas han resultado ser un método altamente eficiente y promisorio en el tratamiento de aguas residuales.

4 Metodología Experimental

4.1 Preparación de los fotoánodos de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La preparación de soluciones basadas en Bi_2O_3 se llevó a cabo empleando el protocolo establecido por Ríos y colaboradores. Una solución 0.1 M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 3 mL de HNO_3 fue preparada y mezclada con ácido cítrico 0.1 M (Ríos Niño, Niño-Gómez, & Gualdrón-Reyes, 2017; Silva, Reyes, Esparza, Camacho, & Fuentes, 2011). Las películas se prepararon a partir de la solución de Bi_2O_3 y se depositaron sobre mallas de Ti empleando la técnica *dip-Coating*. Antes de llevar a cabo este paso, las mallas fueron sometidas a un tratamiento de *sandblasting*, el cual consistió en el chorreado de partículas sólidas a altas velocidades con el fin de generar una superficie porosa y uniforme que permitan una mayor adherencia de los componentes precursores. Al finalizar este tratamiento, las mallas fueron introducidas en un baño de ultrasonido, Elma E 30H durante 30 min con etanol, acetona y posteriormente secadas al aire. La velocidad de inmersión/extracción fue de 6 cm/min, siendo depositados distintos números de capas ($X= 1, 3, 5$ y 7) con un secado entre cada una de 180°C por 5 min. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico con una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar 450°C y con un tiempo de permanencia de 2 horas.

La preparación del sulfuro de bismuto para la formación de la heterounión $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se llevó a cabo por medio del método SILAR. Para lo cual se empleó una solución 0.3 M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ como precursor de los iones metálicos Bi^{3+} y 0.5 M de Na_2S como precursor de iones sulfuro S^{2-} , las soluciones fueron preparadas con relación 1:1 de etanol:agua, siguiendo el

procedimiento de Mane y colaboradores (Mane, Sankapal, & Lokhande, 2000; Pathan & Lokhande, 2004; Raut, Dhobale, & Sankapal, 2016). El tiempo de inmersión del sustrato en cada una de las soluciones precursoras fue alrededor de 40 segundos seguido de un enjuague con etanol, intermedio y final, de 20 segundos para eliminar los iones que no fueron absorbidos y no reaccionaron. Fueron realizados diferentes ciclos de inmersión ($Y= 3, 6$ y 9) a temperatura ambiente, las películas fueron denominadas $Y\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-X-Bi}_2\text{O}_3$. Posteriormente las películas se sometieron a un tratamiento térmico a 200°C durante dos horas (Lokhande et al., 1997). Los iones preadsorbidos de bismuto reaccionan con los iones sulfuro para producir Bi_2S_3 . Con propósitos comparativos se realizó la preparación de películas con los materiales puros.

4.2 Caracterización por microscopia electrónica de barrido

Para la determinación de la morfología de las películas con 1, 3, 5 y 7 capas de Bi_2O_3 junto con las películas heteroestructuradas con 3, 6 y 9 ciclos SILAR de Bi_2S_3 fueron tomadas micrografías empleando un haz de campo de emisión de Schottky en un equipo JOEL modelo Quanta FEG 650 operado entre 10 y 30 kV. El análisis elemental fue realizado por espectroscopia de energía dispersiva utilizando un detector EDAX APOLO X.

4.3 Caracterización por difracción de rayos-X

El perfil de difracción de rayos X de la película $9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ (que presentó la mejor respuesta al transporte electrónico) fue medida en un difractómetro de rayos X marca BRUKER, modelo D8 DISCOVER con geometría Da Vinci equipado con radiación $\text{CuK}\alpha 1$, la muestra fue montada y ajustada directamente sobre la plataforma de la cuna Euleriana del equipo para la medición por micro-difracción. Las condiciones de medición fueron: voltaje de 40 kV, corriente

de 40 mA, micro-rendija de divergencia de 1 mm de diámetro, colimador de 1 mm de diámetro, con un rango de medición 2θ de $13\text{-}64^\circ$, un detector bidimensional Vantec-500, un barrido a pasos y un tiempo de medición de 432 segundos. El análisis cualitativo de las fases presentes se realizó mediante comparación de los patrones obtenidos con los reportados en la base de datos PDF-2-2014 del *International Centre for Diffraction Data*.

4.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

La estimación del valor de energía del ancho de banda E_g se llevó a cabo por medio de la aplicación de la función Kubelka-Munk a los espectros de reflectancia difusa obtenidos en el espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu PC 2401, equipado con una esfera de integración usando BaSO_4 como referencia, en el rango de 200-900nm.

4.5 Espectroscopia Raman

La verificación de la fase cristalina del $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se realizó mediante el análisis de los espectros Raman obtenidos usando un espectrofotómetro Micro-Raman Horiba Jobin Yvon HR 320 nm operando con un láser verde de bajo poder equipado con un Olympus BX 40 en un rango de longitud de onda de 50-2000 nm.

4.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Los experimentos de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se llevaron a cabo en la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS-ACenteno. La plataforma está provista de un analizador de energía PHOIBOS I50 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X $\text{Al K}\alpha$ monocromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W en modo focused. La energía

de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y 60 eV para aquellos de alta resolución.

4.7 Caracterización fotoelectroquímica de los fotánodos $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Se evaluó el efecto del número de capas de Bi_2O_3 y de ciclos SILAR de Bi_2S_3 en el comportamiento fotoelectroquímico de las mallas. Las medidas fueron llevadas a cabo en un equipo potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N empleando un montaje que consistió esencialmente en una celda electroquímica de tres electrodos. Los fotoánodos consistieron en mallas de Ti ($0,9 \text{ cm}^2$ de área de reacción) con óxido y sulfuro de bismuto soportado; como contraelectrodo se empleó una barra de grafito (99.99995% Alfa Aesar) y como electrodo de referencia se usó Ag/AgCl (en solución de KCl 3M). La fuente de radiación fue proporcionada por una lámpara Newport de 300 W Hg(Xe) Ar. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y con burbujeo de nitrógeno durante 20 minutos mientras se agitaba a 600 rpm para extraer el O_2 disuelto.

Las pruebas de voltamperometría de barrido lineal (LSV) se efectuaron con y sin luz hasta un potencial de 1,25 V a una velocidad de barrido de 10 mV/s, siendo el electrolito soporte una solución de concentración 0,1 M de perclorato de sodio (NaClO_4 , 70%, Panreac). En la LSV se hace un barrido de potencial desde el valor de potencial a circuito abierto estabilizado en oscuridad hasta un valor de potencial más positivo donde no se lleve a cabo reacción del medio.

Conjuntamente, tuvieron lugar medidas de potencial a circuito abierto y cronoamperometrías que registraron medidas de transitorios corriente-tiempo a un potencial de 0,8 V, encendiendo y apagando la luz en intervalos de 60 s. Este potencial fue elegido de acuerdo a los resultados obtenidos de voltamperometría lineal. Adicionalmente, se llevaron a cabo voltamperometrías con

luz alternada en intervalos de 1s haciendo un barrido desde potenciales positivos (1.25 V) a negativos (-0.75 V) para observar la estabilidad y transferencia de carga de los fotoánodos evaluados.

5. Resultados y discusión

5.1 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva

En la Figura 2 se presentan las micrografías de las películas con 1, 3, 5 y 7 capas de Bi_2O_3 .

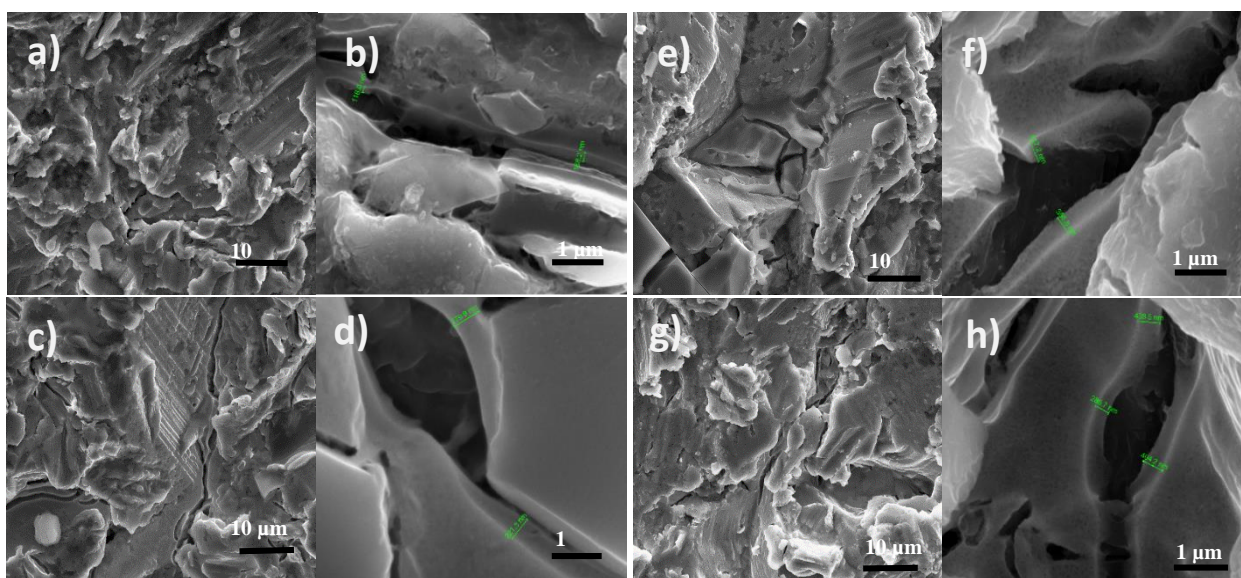


Figura 2. Imágenes FESEM de las películas de Bi_2O_3 con recubrimiento de (a, b) 1; (c, d) 3; (e, f) 5 y (g, h) 7 capas.

La película con 1 capa presentó menor uniformidad con respecto a las de 3, 5 y 7 capas. Se redujo el estrés mecánico producido por el *sandblasting* del soporte con el incremento del número de capas depositadas. Durante el tratamiento térmico del material, tanto el solvente como la materia orgánica utilizada en la preparación del semiconductor son eliminados en busca de la formación de la red cristalina de óxido de bismuto. Las películas de Bi_2O_3 muestran un agrietamiento reducido y controlado como consecuencia del estrés térmico que se genera durante

el secado entre capas, así como en el tratamiento térmico. El espesor de las películas fue calculado a partir de tres mediciones, cuyo promedio fue de 143.1, 274.6, 387.0 y 421.4 nm para las películas con 1, 3, 5 y 7 capas de Bi_2O_3 respectivamente, como se presenta en la tabla 1, indicando un incremento en la cantidad de material retenido en cada una de las inmersiones durante la deposición de las capas sobre el soporte (López, Daouda, Duttaa, Panther, & Turney, 2013) y (Lu, Zhao, Li, Quan, & Chen, 2008).

Tabla 1.

Espesor asociado a las películas de Bi_2O_3 con recubrimiento de 1, 3, 5 y 7 capas.

<i>Número de capas</i>	<i>Espesor (nm)</i>	<i>Desviación estándar</i>
1	143.1	35.5
3	274.6	31.5
5	387.0	42.7
7	421.4	27.6

Adicionalmente, con el fin de confirmar la incorporación de Bi_2O_3 sobre el material se realizó espectroscopia de energía dispersiva (EDS) mostrada en la Figura 3. A partir de este análisis se verifica la existencia de los elementos Bi y O dentro del material semiconductor que podrían confirmar la formación del óxido de bismuto sobre la malla de Ti junto con el incremento de material depositado en relación a la variación del número de capas. En la Tabla 1 se presenta la composición elemental (wt. %, At%) de las películas con 1, 3, 5 y 7 capas de Bi_2O_3 . Además, se evidencia la presencia de elementos como Al, Si y Ca (en la película de 3C) debido a compuestos como arena sílice, óxido de aluminio (Al_2O_3) y granalla de acero que se encuentran dentro de los abrasivos usados en el arenado durante el *sandblasting* del soporte, utilizado para

buscar generar mayor porosidad que permita una mejor adherencia de la solución semiconductor (D. F. Otálora, 2014).

Tabla 2.

Composición elemental de las películas de Bi_2O_3 con 1, 3, 5 y 7 capas.

PELÍCULA: ELEMENTO	1- Bi_2O_3		3- Bi_2O_3		5- Bi_2O_3		7- Bi_2O_3	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
C	00.65	01.65	00.52	01.34	01.45	04.04	-	-
O	25.44	48.41	25.95	49.85	20.68	43.15	27.07	53.68
Al	07.29	08.22	06.80	07.74	04.34	05.37	1.44	01.70
Si	01.71	01.85	02.08	02.28	00.89	01.06	00.75	00.84
Bi	02.83	00.41	05.54	00.81	07.87	01.26	08.91	01.94
Ti	62.08	39.46	58.64	37.62	64.76	45.13	64.72	42.87
Ca	-	-	00.46	00.35	-	-	-	-

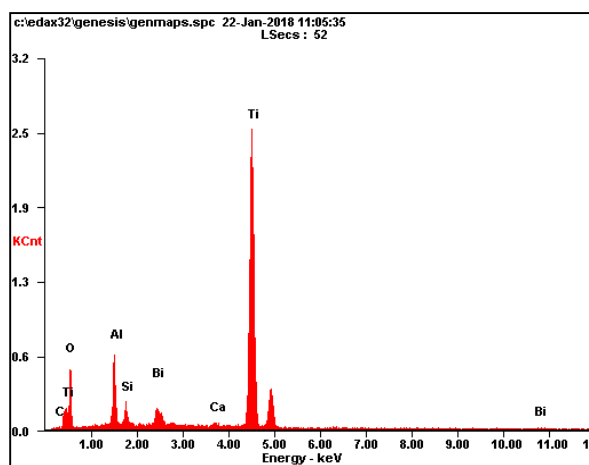


Figura 3. Composición elemental por EDS para la película de 3- Bi_2O_3 .

En la figura 4 se muestran las películas de 3- $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$, 6- $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$, 9- $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ y 9- Bi_2S_3 . La inclusión de material sulfurado disminuye la rugosidad presentada en las películas de óxido de bismuto y forma una superficie más compacta. Las películas $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ presentaron una morfología compacta de nanopartículas redondeadas que aumenta su uniformidad a medida que incrementa la cantidad de ciclos SILAR depositados de las soluciones precursoras

usadas para la formación del sulfuro de bismuto (Figura 4a, 4b y 4c), asemejando su morfología a la presentada por la película de 9 ciclos SILAR de sulfuro de bismuto. Como consecuencia del tratamiento térmico empleado para la formación de la fase cristalina del Bi_2S_3 , se observa agrietamiento en las películas asociado al incremento del número de ciclos SILAR depositados debido a los esfuerzos térmicos generados por la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica del recubrimiento (Ftikos & Steele, 1994) y el sustrato al producir restricciones en la recuperación dimensional del material durante el enfriamiento, causando tensiones entre la película obtenida, la capa de óxido de bismuto y el soporte (Hidnert, 1943; Monsalve, Lopez, & Vargas, 2007). Lo anterior indica que la película de Bi_2O_3 presenta una menor probabilidad de presentar grandes grietas debido a que es el material base y se adhiere de forma directa al sustrato, por otra parte, la película Bi_2S_3 se soporta sobre esta y según su morfología agrietada, hay una mayor diferencia entre el coeficiente de dilatación térmica del óxido y sulfuro de bismuto junto con mayores esfuerzos de tracción (D. F. Otálora, 2014).

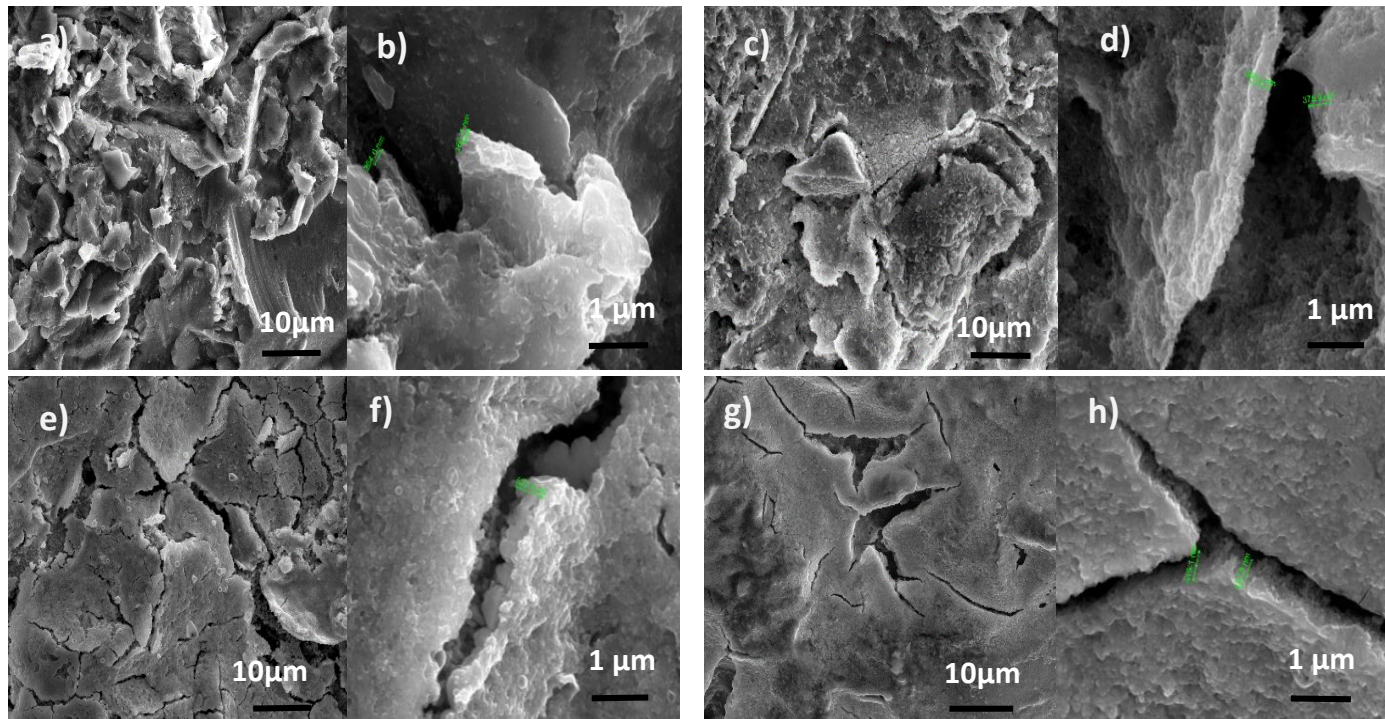


Figura 4. Imágenes FESEM de las películas de Bi_2O_3 con (a, b) $3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$; (c, d) $6\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$; (g, h) $9\text{-Bi}_2\text{S}_3$.

El espesor promedio obtenido de tres mediciones de las películas de $\text{Y-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ con 3, 6 y 9 ciclos SILAR de Bi_2S_3 fue de 207.5, 360.5 y 523.4 nm respectivamente; en la tabla 3 se muestran los valores correspondientes. La película de $9\text{-Bi}_2\text{S}_3$ presentó un espesor de 426.3 nm.

Tabla 3.

Espesor asociado a las películas $\text{Y-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ con $\text{Y}=3, 6$ y 9 ciclos SILAR.

$\text{Y-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$	Espesor (nm)	Desviación estándar
$3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$	207.5	+/-29.2
$6\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$	360.5	24.5
$9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$	523.4	4.0
$9\text{-Bi}_2\text{S}_3$	426.3	6.6

A partir del aumento en el espesor de las películas al incrementar el número de ciclos SILAR, la morfología adoptada por el material al depositar el sulfuro de bismuto, además del análisis elemental mostrado en la tabla 4 y los espectros de EDS de la figura 5, se confirma la deposición del sulfuro de bismuto sobre el óxido de bismuto.

Tabla 4.

Composición elemental de las películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

ELEMENTO	3- $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$		6- $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$		9- $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$		9- Bi_2S_3	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
C	00.79	-	01.55	04.29	00.78	05.09	03.26	12.82
O	28.03	57.44	19.93	41.32	07.35	21.36	09.68	28.61
Na	01.75	00.74	01.69	02.44	03.45	08.42	03.27	06.72
Al	01.01	19.61	05.75	07.07	-	-	00.67	01.17
S	01.11	00.59	02.21	02.29	09.14	31.69	09.24	13.62
Bi	06.44	00.46	10.85	01.72	41.05	20.85	47.16	10.67
Ti	56.49	20.49	56.57	39.17	37.73	11.50	26.73	26.39
Si	01.38	00.66	01.44	01.70	00.50	01.10	-	-

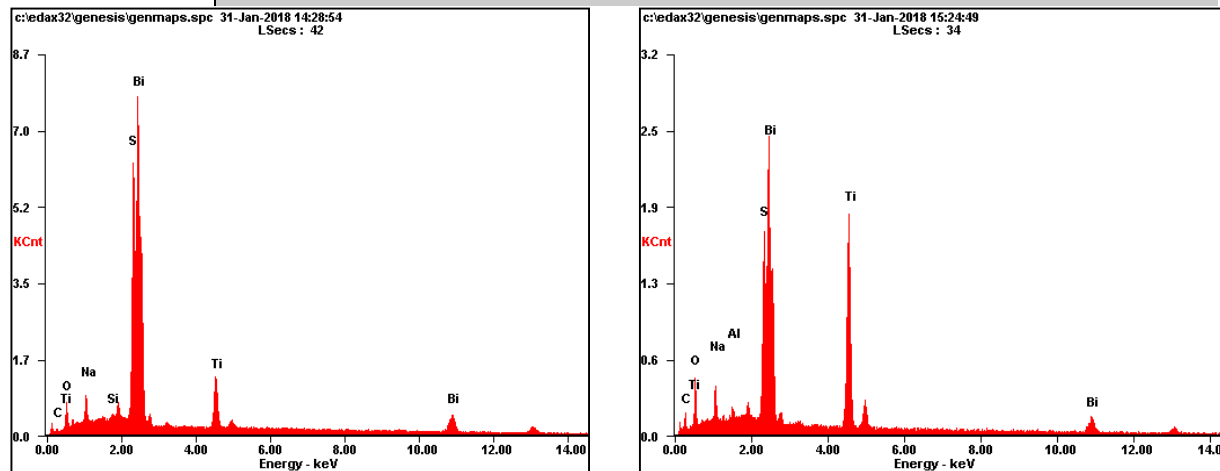


Figura 5. Composición elemental por EDS para la película de a) 9- $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ y b) 9- Bi_2S_3 .

En la composición elemental de las películas $\text{Y-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ se observan elementos como Na y S, los cuales están vinculados con el Na_2S , precursor empleado como generador de los

iones S^{2-} , donde se evidencia el incremento de S a medida que se adhiere mayor cantidad de ciclos SILAR; el aumento en la cantidad de Bi, asociado con el donador de los iones Bi^{3+} , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, para la formación del Bi_2S_3 y a su vez del Bi_2O_3 . Asimismo, la cantidad de oxígeno se ve disminuida en función de la incorporación e incremento del material sulfuro de bismuto adherido. Por otra parte, el aluminio se encuentra relacionado con el proceso de *sandblasting* realizado como preparación superficial del soporte debido a que dentro de los abrasivos empleados en esta técnica se encuentra el Al_2O_3 , mientras el silicio hace parte de la arena sílice también empleada en el tratamiento superficial y limpieza que se realizó en la malla de Ti.

5.2 Difracción de rayos X

La Figura 6 presenta el perfil de difracción de la película 9- Bi_2S_3 -3- Bi_2O_3 . Los picos correspondientes a la formación del óxido de bismuto se encuentran en 28° , 33° , 46° , siendo la segunda señal encontrada la más intensa (*CHAPTER 5. Structural characteristics of Bi_2S_3 and Bi_2O_3 thin films*, 2012; D. M. Otálora, Orozco, & Olaya-flórez, 2017; Wang, Wen, Ding, & Shan, 2010; Yongqiang Zhang et al., 2010). El sulfuro de bismuto se encuentra relacionado con los picos de 24° , 35.5° , 36° , 40° , 42° , 46° , 53° (*CHAPTER 5. Structural characteristics of Bi_2S_3 and Bi_2O_3 thin films*, 2012; Jiao, Yua, Liu, Kuangb, & Zhang, 2015; Zhu et al., 2017), siendo el tercer, cuarto y sexto pico aquellos que presentan una mayor intensidad, pudiendo con esto inferirse que hubo una deposición adecuada de la película de Bi_2S_3 sobre las capas de óxido de bismuto sobre el sustrato de Ti (Pérez-Mezcua et al., 2016; Tian, Tan, & Vittal, 2008). Por otra parte, se encontraron señales relacionadas con el soporte en las posiciones 35° , 38° , 54° y 63° , aunque de baja intensidad. Las señales están asociadas a una mezcla de fases β y ω para el óxido de bismuto

asociadas al tratamiento térmico (Gualtieri, Immovilli, & Prudenziati, 1997); de otra parte, se obtuvo la fase ortorrómbica para el sulfuro de bismuto (Kupcik & Vesel'á-Nov'akov, 1970).

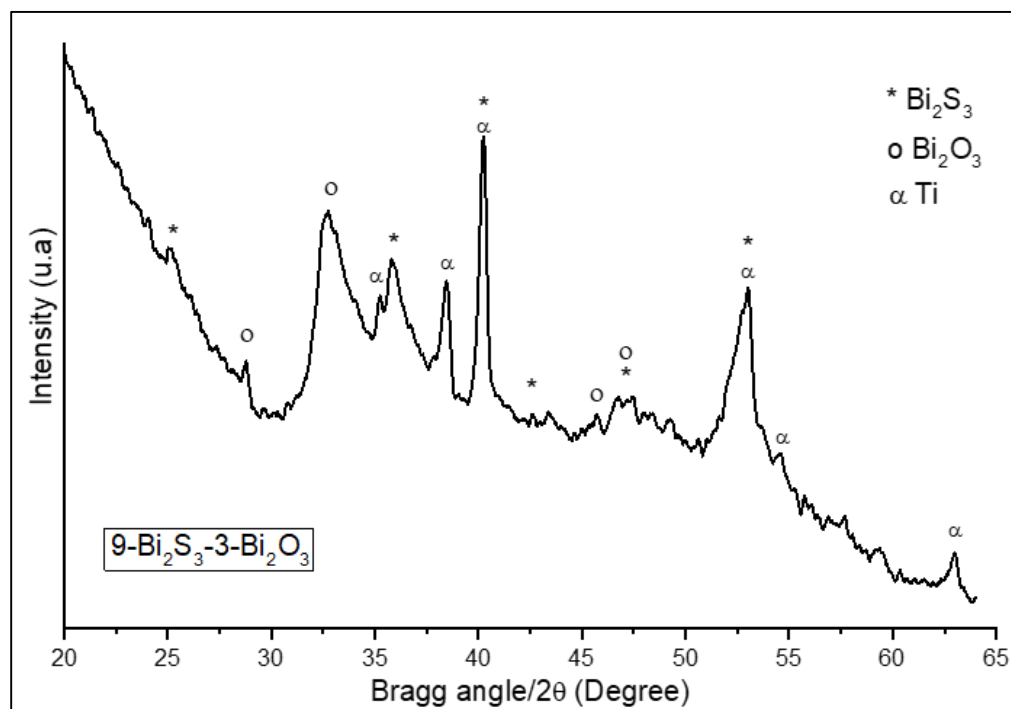


Figura 6. Perfil de DRX de la película $9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-}3\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

5.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

La Figura 7 ilustra la determinación del ancho de banda E_g a partir de los espectros de reflectancia difusa para las películas de óxido de bismuto con 1, 3 y 5 capas. La figura muestra que los materiales presentan actividad tanto en el rango visible como en el ultravioleta, figura 7a. Ambos bordes de absorción son de interés, debido a que al utilizar la lámpara Newport 300W, el material está absorbiendo fotones de luz ultravioleta y de luz visible, por ello el número de electrones que se van al circuito externo es mayor y la densidad de corriente aumenta. El valor del ancho de banda encontrado para el óxido de bismuto en el rango de absorción visible fue de 2.40, 2.35 y 2.39 eV para 1, 3 y 5 capas respectivamente, figura 7b, lo cual está en concordancia con lo

esperado para este tipo de material (Ali, 2014; Roper Vega, Meléndez, Pedraza Avella, Candal, & Niño Gómez, 2014). Tomando la región ultravioleta en la que se observa absorción de fotones por parte del material, los valores E_g encontrados para la posible formación de dióxido de titanio son 3.38 eV para las películas de 5 y 3 capas, mientras 3.5 eV para 1 capa de Bi_2O_3 .

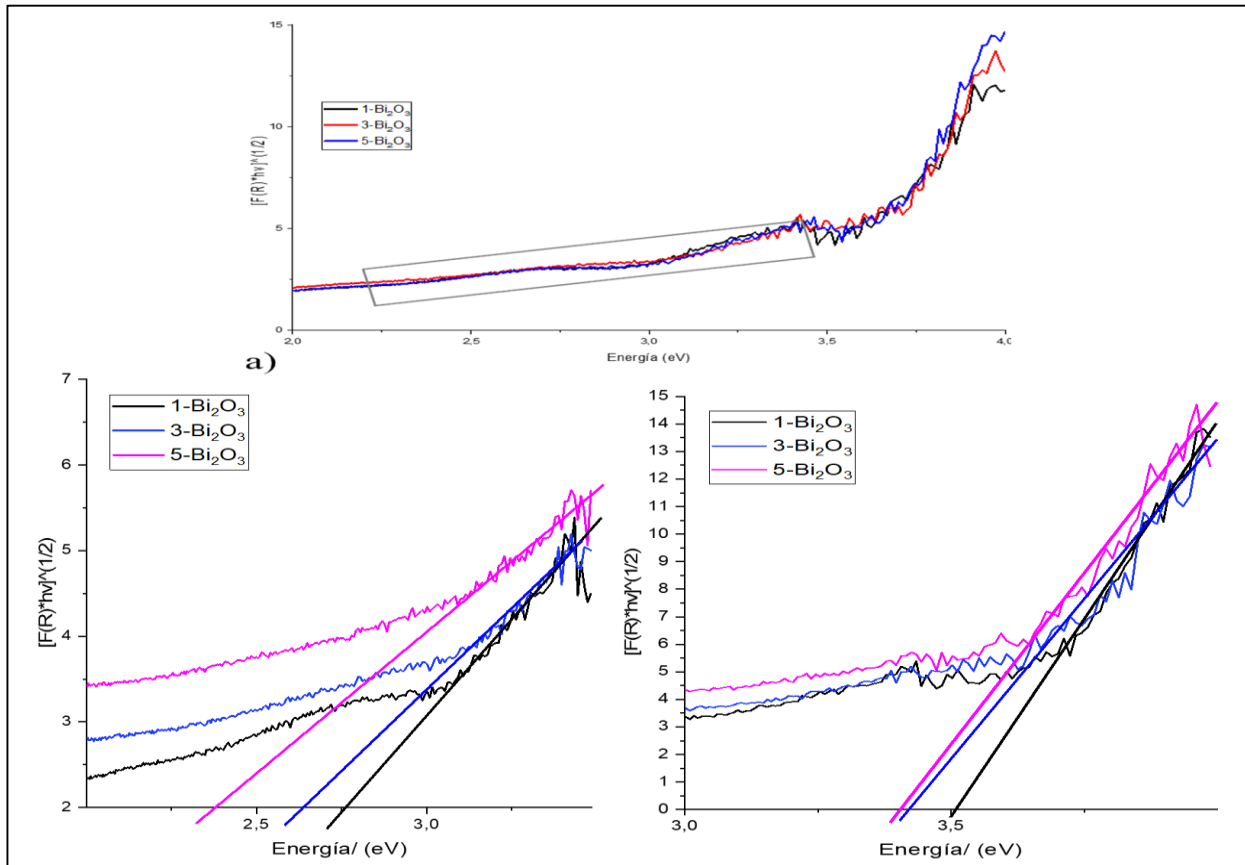


Figura 7. Diagrama de Kubelka Munk para la determinación del ancho de banda de las películas de Bi_2O_3 con 1, 3 y 5 capas en a) Espectro general de absorción y b) Rango de absorción visible.

A continuación, se presenta el comportamiento óptico del Bi_2O_3 al ser modificado con el sulfuro de bismuto en 3, 6 y 9 ciclos SILAR (figura 8a), donde se observa una disminución en la energía necesaria de activación debido a que el Bi_2S_3 es un semiconductor de menor band gap, pues es el compuesto que absorbe de forma directa la mayor cantidad de fotones. El valor de E_g

para cada heteroestructura basada en $\text{Y-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ fue de 2.35, 2.16 y 1.75 eV para $Y=3, 6$ y 9 ciclos SILAR respectivamente, figura 8b, mostrando que la inclusión progresiva de Bi_2S_3 desplaza, aún más, la respuesta espectral a la región visible del Bi_2O_3 . Asimismo, se evidencia una segunda región de absorción correspondiente a fotones de luz ultravioleta asociados a la posible formación de TiO_2 con valores de ancho de banda 3.55, 3.47 y 3.38 eV para 3, 6 y 9 ciclos respectivamente.

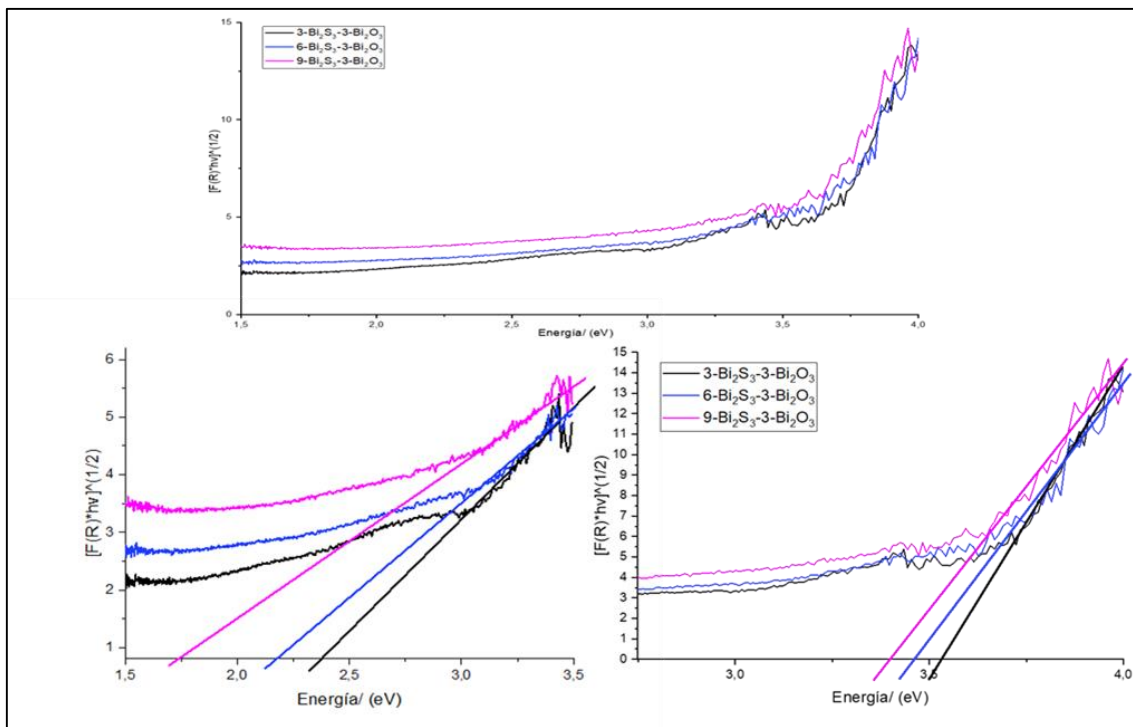


Figura 8. Diagrama de Kubelka Munk para la determinación del ancho de banda de las películas de $3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con 3, 6 y 9 Ciclos SILAR de Bi_2S_3 : a) Espectro general de absorción y b) Rango de absorción visible.

5.4 Espectroscopia Raman

La verificación de la existencia de las fases presentes en la película de Bi_2O_3 se realizó mediante espectroscopia Raman, como se puede apreciar en la figura 9. En este caso, facilita

diferenciar las estructuras posibles para el óxido de Bi, debido a que cada fase posee un espectro característico de las vibraciones de los enlaces presentes en el material. La fase beta β fue identificada en la película de $3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ debido a que se obtuvieron los modos típicos vibracionales en aproximadamente 210 cm^{-1} , 315 cm^{-1} , 440 cm^{-1} , atribuidos a los modos de estiramiento de los enlaces Bi-O, está es la fase cristalina más activa en aplicaciones fotocatalíticas. Se constató que la señal en 610 cm^{-1} corresponde a dos contribuciones, una de ellas la fase δ para el Bi_2O_3 (F. Liu, Yang, Liu, Huang, & Li, 2012), de otra parte, la formación de TiO_2 en su fase anatasa como consecuencia de la síntesis y tratamiento térmico aplicado al material. Adicionalmente, la señal presente en 100 cm^{-1} se encuentra asociada a la fase anatasa y está superpuesta con la lámina de titanio. (Wang, Weng & Ding, 2010; Otálora, Orozco, Olaya-Flórez, 2015) y en 850 cm^{-1} se evidencia una contribución del soporte empleado (malla de Ti).

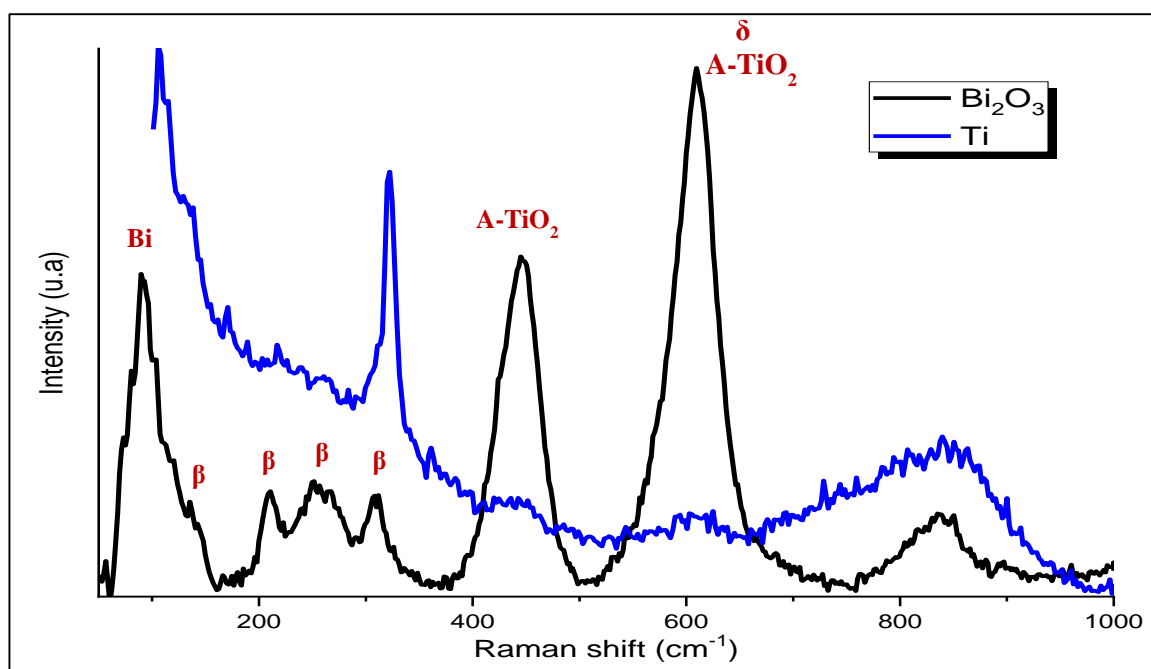


Figura 9. Espectro Raman de la película $3\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ y de la malla de Ti.

En la figura 10 se muestra el espectro Raman de las películas $\text{Y-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$, con $\text{Y} = 3, 6$ y 9 ciclos SILAR. A medida que aumenta la cantidad de ciclos SILAR de sulfuro de bismuto, disminuye la intensidad de picos asociados de óxido de bismuto y se observan cuatro picos característicos cercanos a los $180, 260, 610$ y 980 cm^{-1} que puede atribuirse al Bi_2S_3 (Deshpande et al., 2015; J. Lu, Han, Yang, Lu, & Wang, 2007; Wu, Tang, Xu, & Yan, 2015; Xin et al., 2013). Se evidencia el posible solapamiento de la señal cercana a los 430 y 620 cm^{-1} debido a los modos vibracionales relacionados con el Bi_2O_3 .

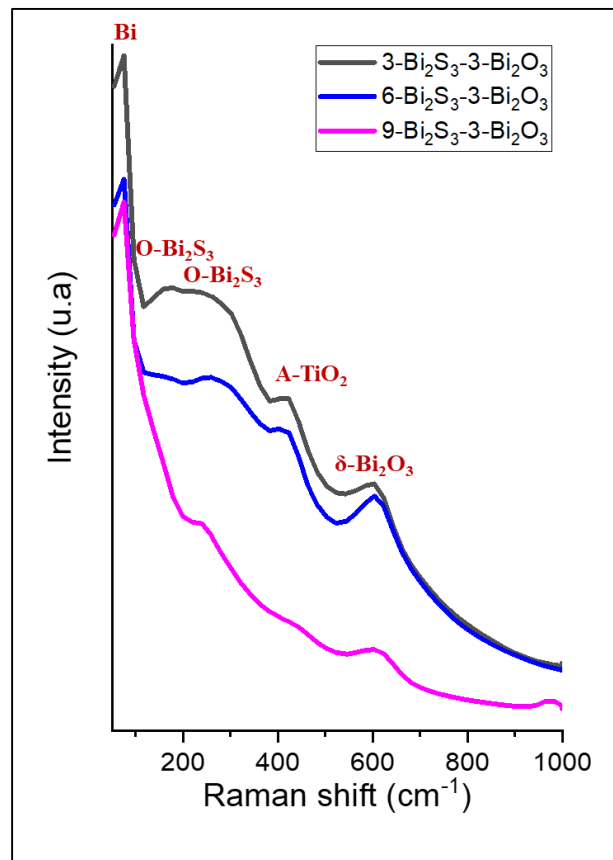


Figura 10. Espectroscopia Raman de las películas $\text{Y-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$.

5.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

En la figura 11 se presenta el espectro general del fotoánodo $9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ y la deconvolución de los espectros de alta resolución para los elementos bismuto (Bi) y oxígeno (O), con el fin de

observar su ambiente químico y composición. En el espectro general, figura 11a, se identifican los elementos Bi, O, Na, C y S, asociados a las distintas sustancias empleadas en la preparación del material heteroestructurado. En la figura 11b se observan la descomposición de los picos del espectro de alta resolución del Bi 4f centrados en 158,4/ 163,8; 159,3/164,7; 160,7/ 162 eV atribuidos a las energías de enlace asociadas con el $\text{Bi}^{3+} 4f_{7/2, 5/2}$ en el sulfuro de bismuto, $\text{Bi}^{3+} 4f_{7/2, 5/2}$ en el óxido de bismuto y S $2p_{3/2, 1/2}$ en el Bi_2S_3 , respectivamente (P. Liu, Xie, Zhao, & Li, 2016). El espectro de alta resolución del O 1s muestra señales en 529, 5 eV, la cual fue asignada al enlace Bi-O; en 531,5 y 533 eV corresponden a enlaces O-C y en 535,8 eV debido a la presencia de enlaces O-H (X. Lu, Pu, Xia, Huang, & Li, 2014).

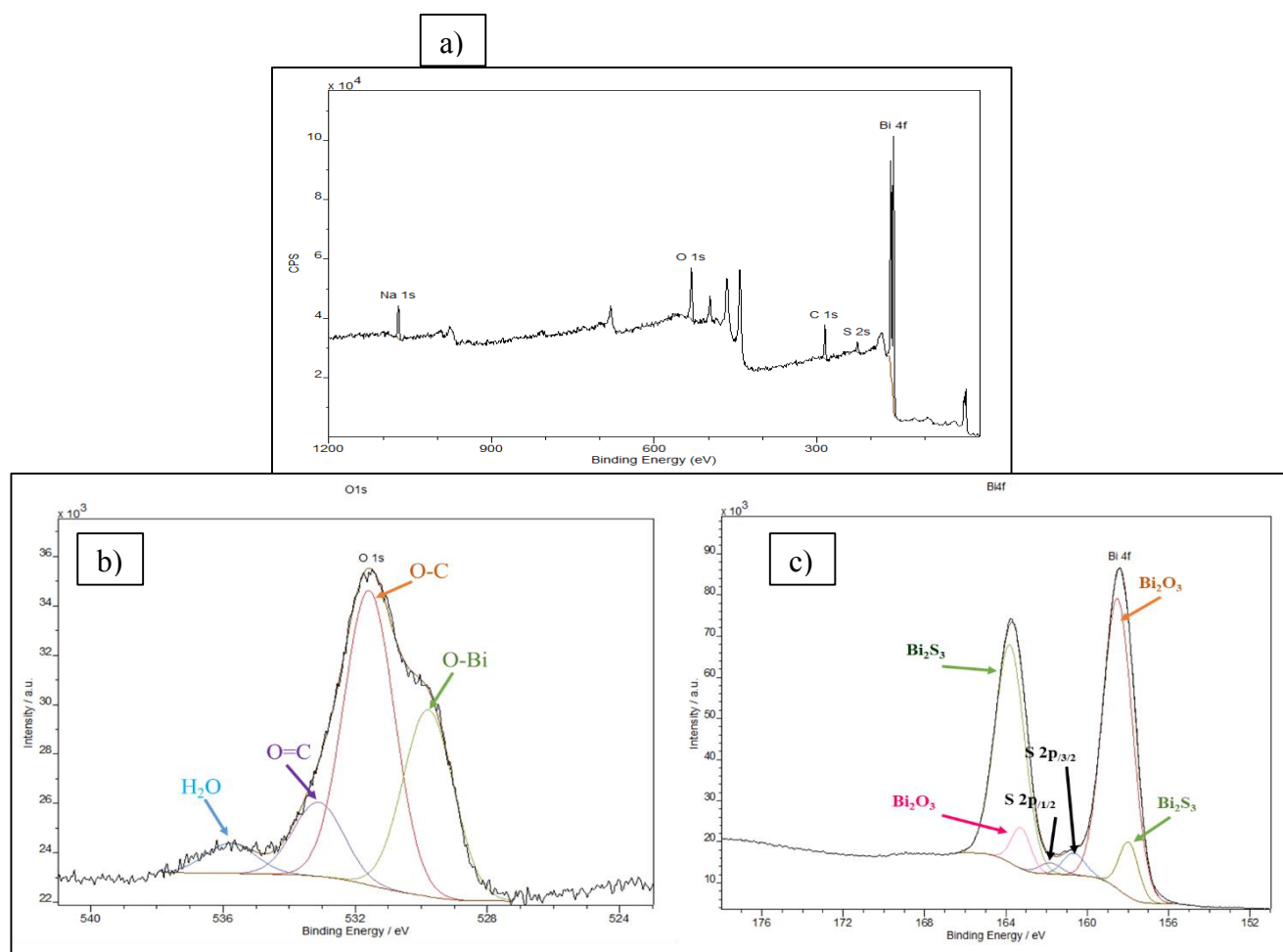


Figura 11. a) Espectro General y de alta resolución de b) O 1s y c) Bi 4f para el fotoánodo 9-
 $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$

5.6 Caracterización Fotoelectroquímica

En la Figura 12 se presentan las medidas de potencial a circuito abierto identificado como OCP por sus siglas en inglés. Estos resultados brindan información acerca de la fotoactividad de las películas bajo radiación de UV-Visible. Durante la iluminación del ánodo, se observa el comportamiento típico de un semiconductor tipo n. Los pares electrón-hueco son fotogenerados en el semiconductor, siendo los huecos acumulados en la banda de valencia, los cuales entrarán a reaccionar en la interface electrodo/electrolito. Debido a la ausencia de un agente reductor orgánico e inorgánico, los huecos son consumidos por moléculas de agua que generan radicales hidroxilos, promoviendo la acumulación de electrones en la banda de conducción del fotoelectrodo y que conllevan al desplazamiento del valor de potencial del OCP hacia valores más negativos.

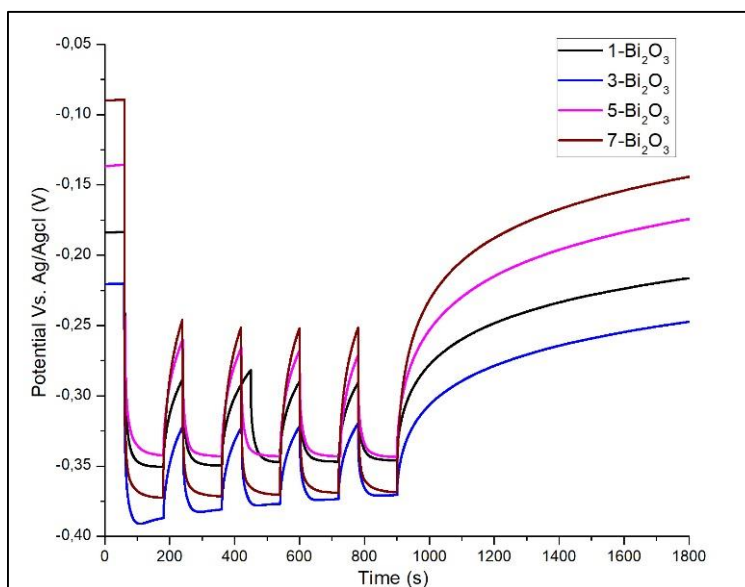


Figura 12. OCP de los fotoánodos con 1, 3, 5 y 7 capas de Bi_2O_3 en 0.1 M de NaClO_4 pH=7.0, 10mV/s.

El potencial electroquímico de los electrones en el sólido, llamados también como nivel de Fermi, se incrementa hasta lograr un cuasi nivel de Fermi, en este sentido, teniendo en cuenta que el nivel de Fermi en un metal es más bajo respecto a un material semiconductor, al estar en contacto el Bi_2O_3 con la malla de Ti, los electrones acumulados son transferidos a través de la banda de conducción hasta que sean iguales el nivel de Fermi tanto del sustrato como del semiconductor favoreciendo la separación de los portadores de carga hasta lograr un estado estacionario (Figura 13).

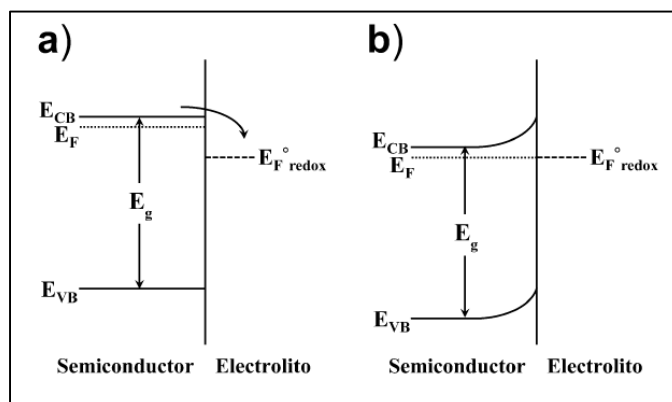


Figura 13. Alineamiento de niveles de Fermi en un semiconductor.

Al interrumpir la iluminación, el valor de potencial regresa progresivamente al valor de OCP sin absorción de radiación como consecuencia de la evacuación de los distintos niveles de energía en la banda de conducción del semiconductor. Por otra parte, es notable que el material alcanza el potencial de OCP (E_{OC}) a los 120 segundos de iluminación, incluso al aplicarse de forma periódica la perturbación. El fotopotencial es una medida empleada para determinar la fotorespuesta de un material a una radiación determinada, estableciendo la diferencia entre el

potencial a circuito abierto en ausencia de iluminación y el observado al encender la lámpara después de alcanzar el E_{OC} .

Tabla 5.

Fotopotencial de los fotoánodos 1, 3, 5 y 7 capas de Bi_2O_3 .

<i>Material</i>	<i>Fotopotencial (V)</i>	<i>E_{OC} on (V)</i>	<i>E_{OC} off (V)</i>
<i>1-Bi_2O_3</i>	0.166	-0.35	-0.21
<i>3-Bi_2O_3</i>	0.153	-0.37	-0.23
<i>5-Bi_2O_3</i>	0.201	-0.34	-0.17
<i>7-Bi_2O_3</i>	0.279	-0.37	-0.14

La Tabla 5 muestra el fotopotencial de los fotoánodos con 1, 3, 5 y 7 capas de Bi_2O_3 . La mayor sensibilidad a la radiación fue observada en la película de 7- Bi_2O_3 ($\Delta OCP=0.279$ V), seguida por 5- Bi_2O_3 ($\Delta OCP=0.201$ V), 1- Bi_2O_3 ($\Delta OCP=0.166$ V) y 3- Bi_2O_3 ($\Delta OCP=0.153$ V) indicando que en todas las películas se produjo la generación de portadores de carga. El potencial a circuito abierto mostró una mayor respuesta fotocatalítica para el semiconductor de 7 capas de óxido de bismuto, debido a que la caída de potencial hacia valores negativos es mayor respecto a las demás deposiciones de capas realizadas.

En la Figura 14 se presentan las medidas de voltamperometría lineal, identificada como LSV por sus siglas en inglés y la cronoamperometría con luz alternada de los fotoánodos con 1, 3, 5 y 7 capas de Bi_2O_3 . El incremento en el número de capas generó una respuesta positiva

traducida en el incremento de la densidad de fotocorriente generada, dado que una mayor cantidad de material se traduce en una mayor disponibilidad de electrones (o mayor densidad electrónica), figura 12(a). No obstante, al aumentar hasta 7 el número de capas, se observa una disminución en la fotocorriente producida, lo anterior debido a que, la adición de mayor cantidad de material también se traduce en un aumento en la tortuosidad para el transporte electrónico. De esta manera, el incremento de la densidad electrónica indica una mayor facilidad del transporte electrónico, (i.e. mayor fotocorriente producida) con 5 capas de material. Al ser depositadas 7 capas de óxido de bismuto se produce una ligera disminución en la generación de los pares e^-/h^+ . La película con 3 capas alcanzó una densidad de fotocorriente cercana a los $375 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mientras las 5 capas de material lograron los $425 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, seguida de los $425 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ por parte de la película de 7 capas y la menor densidad de corriente correspondió a 1 capa con $275 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En ausencia de la iluminación el transporte electrónico no se vio favorecido en estos materiales.

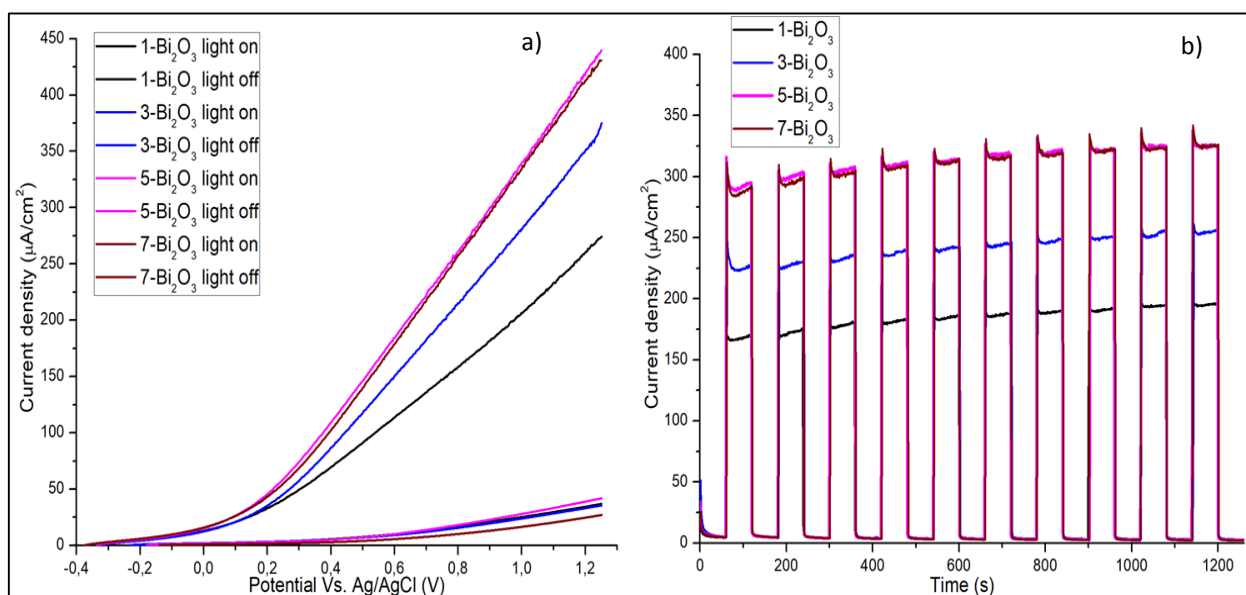


Figura 14. a) LSV a 10 mV/s y b) Cronoamperometría con luz alternada de los fotoánodos con 1,3,5 y 7 capas de Bi_2O_3 en NaClO_4 0.1M a pH 7.0.

En la figura 14 (b) se presenta la cronoamperometría con luz alternada. Todos los fotoánodos presentaron un comportamiento similar, la densidad de corriente incrementó ligeramente y luego permaneció estable con el tiempo en presencia del electrolito NaClO_4 a pH 7.0. La mayor densidad de fotocorriente fue observada para los fotoánodos con 5 y 7 capas de óxido de bismuto, seguido por el de 3 y 1 capa. La diferencia en las películas radica en la cantidad de Bi_2O_3 depositado, no obstante, una adición mayor de material no significó un incremento en la densidad de fotocorriente, como fue posible notar en la respuesta dada por el fotoánodo de 7 capas.

El acoplamiento con semiconductores de ancho de banda más pequeño es considerado una mejora en el desarrollo de la actividad fotocatalítica de los materiales basados en Bi_2O_3 , es decir que con la incorporación del Bi_2S_3 se espera incrementar la producción de portadores de carga y la capacidad de absorción de radiación. En la figura 15 se observa que, al aumentar el número de ciclos SILAR depositados de sulfuro de bismuto (3, 6 y 9), se produce una disminución en el fotopotencial (tabla 4).

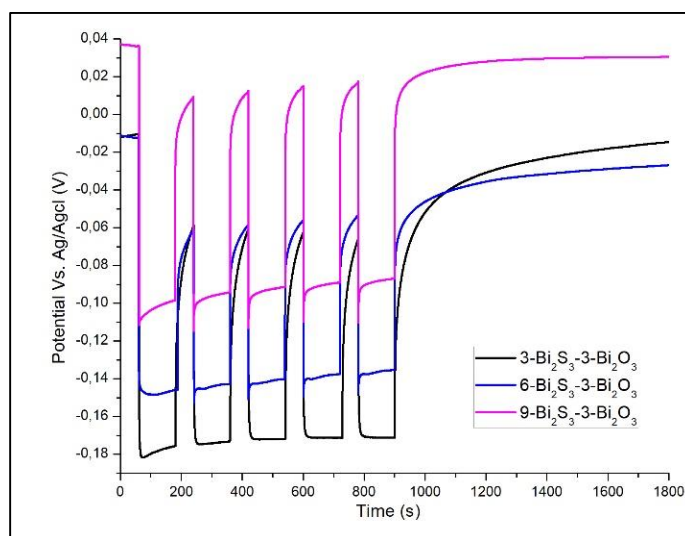


Figura 15. OCP de los fotoánodos $3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con 3, 6 y 9 ciclos SILAR de Bi_2S_3 en NaClO_4 a 0.1 M, pH=7.

Tabla 6.

Fotopotencial de los fotoánodos 3-Bi₂O₃ con 3, 6 y 9 ciclos SILAR de Bi₂S₃.

<i>Material</i>	<i>Fotopotencial (V)</i>	<i>E_{oc on} (V)</i>	<i>E_{oc off} (V)</i>
<i>3-Bi₂S₃-3-Bi₂O₃</i>	0,164	-0.175	-0.011
<i>6-Bi₂S₃-3-Bi₂O₃</i>	0,129	-0.14	-0.011
<i>9-Bi₂S₃-3-Bi₂O₃</i>	0,138	-0.10	0.038

La disminución del fotopotencial es debido a que el band gap del Bi_2S_3 es menor comparado con el Bi_2O_3 , además porque en los procesos fotocatalíticos no hay un direccionamiento de los electrones excitados al irradiar el semiconductor, es por ello que se observa una rápida recombinación de los portadores de carga que son producidos. Por otra parte, la heteroestructura fue caracterizada en un medio sin contenido de sulfuros, razón por la cual podría estar reflejado el descenso en la generación del par h^+/e^- .

Durante la generación de los pares e^-/h^+ en fotocátalisis, el poder oxidante de los huecos está limitado por la recombinación de los portadores de carga. Al disminuir los huecos disponibles en el fotoánodo para llevar a cabo el proceso de oxidación se disminuye la fotoactividad del material para oxidar compuestos. Para promover una adecuada separación de portadores de carga en el material se aplica un potencial al sistema de reacción que permitirá un transporte direccionado de los electrones fotogenerados a través del circuito externo, mientras los huecos son acumulados en el semiconductor para mejorar su rendimiento oxidativo. De esta forma, el proceso fotoelectroquímico se convierte en una herramienta útil al momento de observar el transporte electrónico del material con base en su conductividad

eléctrica y fotoactividad (Gualdrón-Reyes, Meléndez, Niño-Gómez, Rodríguez-González, & Carreño-Lizcano, 2015; Mancilla et al., 2016).

En la figura 16 se presenta la respuesta en densidad de corriente de la voltametría lineal y la cronoamperometría de los fotoánodos de $3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ con 3, 6 y 9 ciclos SILAR de Bi_2S_3 .

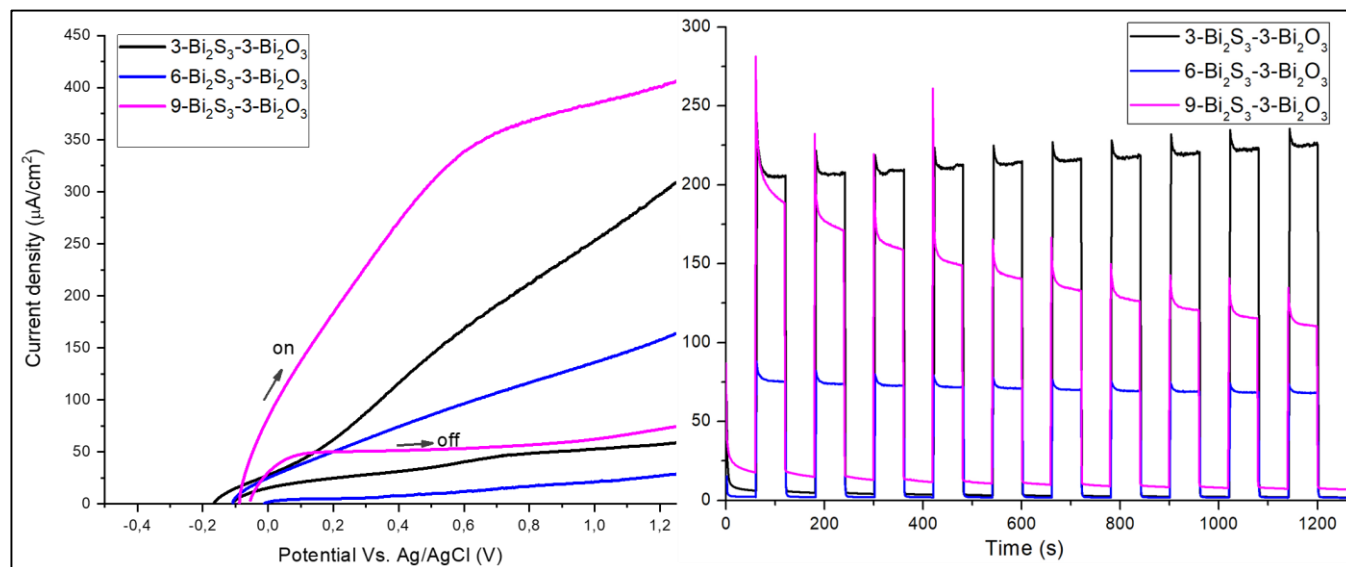


Figura 16. a) Voltamperometría lineal y b) cronoamperometría con luz alternada de los fotoánodos $\text{Y-Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en NaClO_4 0.1 M a $\text{pH}=7.0$.

En la figura 16a se observa que el acoplamiento de las bandas del semiconductor sulfuro de bismuto con el óxido de bismuto fue adecuado teniendo en cuenta la diferencia en densidad de corriente producida, pues al adicionar la mayor cantidad de ciclos propuestos, se obtuvo que el fotoánodo $9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ generó una densidad de corriente de $420 \mu\text{Acm}^{-2}$ frente a los fotoánodos $3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ y $6\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ con 320 y $175 \mu\text{Acm}^{-2}$, respectivamente. Así mismo, la formación de la heteroestructura $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ muestra que la transferencia de electrones se produce de manera más efectiva y a potenciales menos positivos conforme incrementa la cantidad de Bi_2S_3 , infiriendo con esto la absorción inmediata de fotones que permiten la

excitación, en primera medida, de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor depositado en la última película para ser transferidos a la banda de conducción del segundo y, posteriormente al soporte conductor que enviará la señal producida por medio del circuito externo al contraelectrodo para complementar el sistema fotoelectroquímico (Sellers & Seebauer, 2011). En la figura 16b se observa que al aplicar un potencial constante durante 1200 segundos a la celda microelectrolítica y alternando el paso de la iluminación, la estabilidad del material en el medio de reacción, la película con 3 ciclos SILAR se mantiene con un ligero crecimiento en la densidad de corriente, mientras que la densidad de fotocorriente del fotoánodo con 9 ciclos decrece con el tiempo y el de 6 ciclos permanece estable.

La Figura 17a-b muestra los diagramas de espectroscopia de impedancia electroquímica y el diagrama de Bode de los fotoánodos con 1, 3, 5 y 7 capas de Bi_2O_3 , mientras la figura 17c-d respecto a los fotoánodos $3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con 3, 6 y 9 ciclos SILAR. En la figura 17a se observa una notoria disminución de la resistencia al transporte de carga a medida que aumenta la cantidad de sulfuro de bismuto depositado, en la figura 17b, el diagrama de Bode de las películas con Bi_2O_3 muestra solamente una interface relacionada con la interacción electrodo/electrolito. En el diagrama 17c se observa que al aumentar el número de ciclos SILAR de sulfuro de bismuto sobre las 3 capas de Bi_2O_3 se mejora la conductividad del fotoánodo, la resistencia al transporte de electrones se hace menor siendo el electrodo con 9 ciclos de Bi_2S_3 el que presentó la menor resistividad a la transferencia electrónica (Alonso Vante, 2003; Gualdrón-Reyes et al., 2015; Ribeiro, 2015; Sacco, 2017). Al observar la figura 17d, se observan las interfaces presentes en el material, una primera contribución asociada en el rango de mayores frecuencias para la interface electrodo/electrolito, seguida de la interface generada entre los dos componentes de la película heteroestructurada $\text{Y-Bi}_2\text{O}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$.

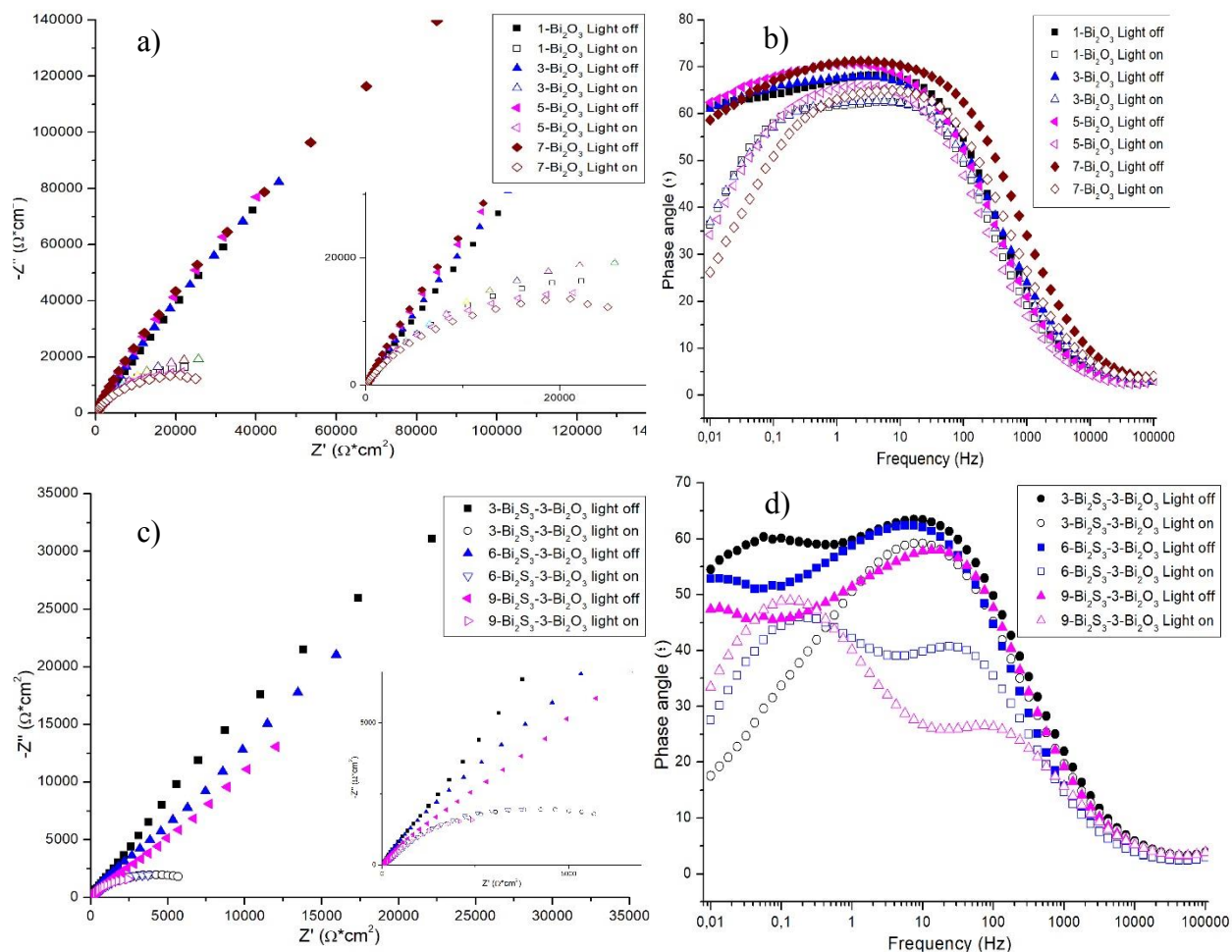


Figura 17. a) EIS y b) Diagrama de Bode de los fotoánodos con 1, 3, 5 y 7 capas de Bi_2O_3 ; c) EIS y d) Diagrama de Bode de los fotoánodos $3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con 3, 6 y 9 ciclos SILAR de Bi_2S_3 en NaClO_4 0.1 M pH = 7.0

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con la solución de NaClO_4 , se eligieron algunos materiales con fines comparativos para probar su eficiencia en medios sulfurados utilizando un par redox sulfuro/sulfito con el fin de disminuir la formación de polisulfuros, por otra parte, permitiendo de esta forma una mayor cantidad de absorción de luz por parte del semiconductor.

Como electrolito soporte fue empleado un par redox compuesto por sulfuro de sodio (Na_2S) como precursor de los iones S^{2-} , mientras los iones SO_3^{2-} fueron obtenidos a partir del bisulfito

de sodio (Na_2SO_3). La solución de bisulfito de sodio se preparó con una concentración 0.1 M, para el caso del sulfuro de sodio fueron preparadas diferentes concentraciones de 1 y 30 mM en una solución base de perclorato de sodio 0.1 M. En primera medida, las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores fueron analizadas por OCP con y sin iluminación. El fotopotencial de los fotoánodos de Bi_2O_3 con 3 y 5 capas, figura 16, se determinó como la diferencia de potencial de los fotoánodos en presencia y ausencia de luz, los resultados se presentan en la Tabla 5.

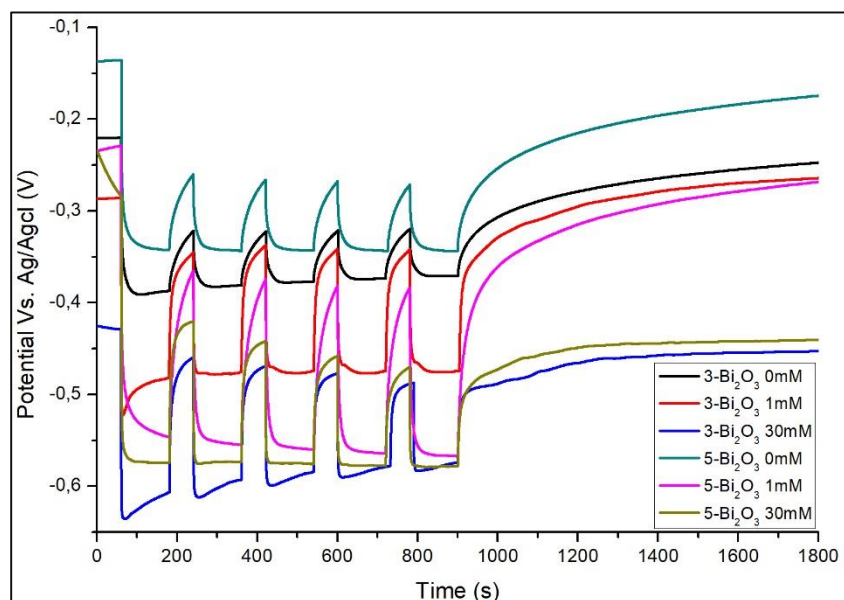


Figura 18. OCP de los fotoánodos $3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ y $5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en presencia de soluciones de 0, 1 y 30 mM de Na_2S , 0.1 M NaSO_3 y 0.1 M NaClO_4 pH= 13.

En la figura 18 se observa que al encender la iluminación los semiconductores mostraron el comportamiento típico de un semiconductor tipo n. Lo anterior debido a que los electrones en el nivel de Fermi incrementan su energía libre hacia valores de potencial negativos, indicando que el material es fotoactivo bajo iluminación. La magnitud del fotovoltaje depende en forma directa de la generación de portadores de carga y representa la diferencia entre el nivel de Fermi aparente y el potencial de la pareja redox del electrolito. Las películas de Bi_2O_3 con 5 capas mostraron una

mayor fotorespuesta respecto a las de 3 capas, indicando que al aumentar la cantidad de semiconductor depositado se incrementa la cantidad de portadores de carga. El fotopotencial fue incrementado al aumentar la concentración del electrolito debido al incremento de los electrones aportados por los procesos de oxidación del medio.

Tabla 7.

Fotopotencial de los fotoánodos 3- Bi_2O_3 y 5- Bi_2O_3 en presencia de soluciones de 0, 1 y 30 mM de Na_2S , 0.1 M NaSO_3 y 0.1M NaClO_4 .

<i>Material</i>	<i>[Na_2S]</i>	<i>Fotopotencial (eV)</i>	<i>$E_{oc\ on}$ (V)</i>	<i>$E_{oc\ off}$ (V)</i>
3- Bi_2O_3	0mM	0,153	-0.37	-0.23
3- Bi_2O_3	1mM	0,189	-0.48	-0.28
3- Bi_2O_3	30mM	0,152	-0.59	-0.42
5- Bi_2O_3	0mM	0,201	-0.34	-0.18
5- Bi_2O_3	1mM	0,320	-0.56	-0.28
5- Bi_2O_3	30mM	0,339	-0.58	-0.27

Sin embargo, la respuesta fotocatalítica del material no representa su rendimiento fotoelectroquímico. En la Figura 19 se presenta la densidad de fotocorriente generada por los fotoánodos 3- Bi_2O_3 y 5- Bi_2O_3 durante las mediciones de voltametrías con luz alternada, una variación drástica en la densidad de fotocorriente fue observada al variar la cantidad de sulfuros en la solución. Por otra parte, se observa el incremento de la densidad de corriente y el alto rendimiento fotoelectroquímico alcanzado por la película de 3 capas en comparación a la película de 5 capas, por lo cual se infiere que el espesor de la película es un parámetro determinante no solo en cuanto a la posible formación de grietas, sino también en la generación de fotocorriente. Si bien para una película de poco espesor se están generando menos electrones, dichos electrones son transportados más eficientemente desde la película iluminada hacia el sustrato, pues la distancia del recorrido tortuoso que hay entre la interfase película/solución hasta el sustrato es

menor (Garcia, 2014). De esta forma se infiere que, aunque una película con 5 capas genere una buena respuesta fotocatalítica, no necesariamente va responder de igual forma en fotoelectrocatalisis.

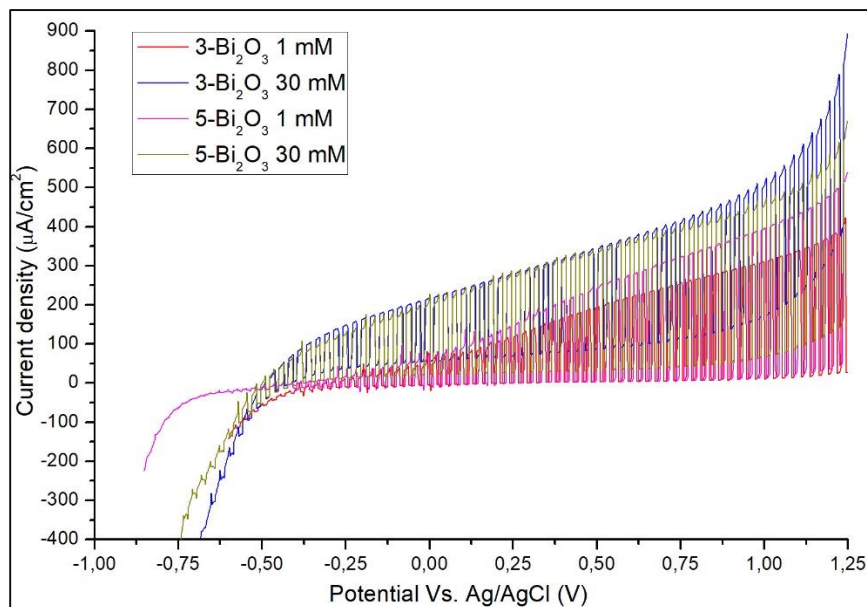


Figura 19. LSV de los fotoánodos 3- Bi_2O_3 y 5- Bi_2O_3 en presencia de soluciones de 1 y 30 mM de Na_2S , 0.1 M NaSO_3 y 0.1 M NaClO_4 pH=13.

El fotoánodo 3- Bi_2O_3 mostró un incremento en la densidad de fotocorriente al incrementar la concentración de 1mM a 30mM de sulfuro en la solución electrolítica, indicando un mejor transporte electrónico con respecto al fotoánodo de 5- Bi_2O_3 . La actividad fotoelectrocatalítica se observó al incidir radiación sobre el material a potenciales muy bajos logrando a su vez la generación de portadores de carga que se mantiene en alta producción en una ventana amplia de potencial. Por otra parte, a pesar de que son evidenciados los procesos de oxidación en todos los fotoánodos a medida que aumenta la cantidad de iones sulfuros en la solución electrolítica, es apreciable la estabilidad del material respecto a los cambios en encendido/apagado aplicados (Bessekhouad, Robert, & Weber, 2004; Peter, 1979; Yangyang Zhang et al., 2016).

A partir de lo anterior, la deposición de una cantidad adecuada de óxido de bismuto que presente una buena respuesta en densidad de fotocorriente respecto al transporte electrónico, se eligió para el posterior análisis relacionado con la variación de la cantidad del semiconductor Bi_2S_3 . La figura 20 presenta la voltamperometría de los electrodos de $3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ con 3, 6 y 9 ciclos SILAR.

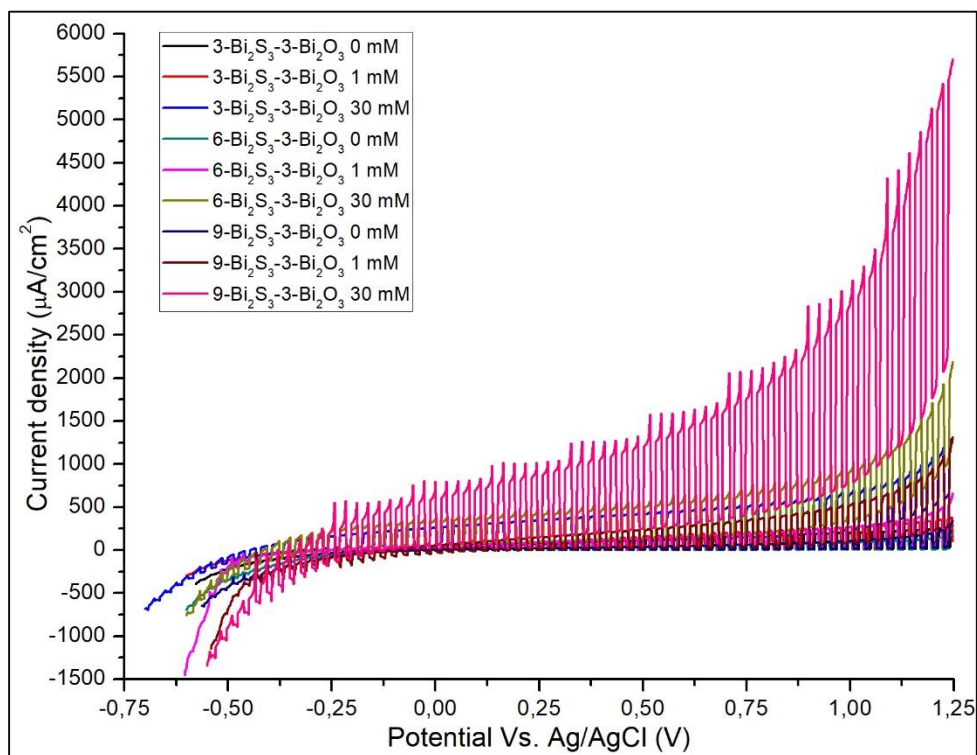


Figura 20. LSV de los fotoánodos de $\text{Y-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ con $\text{Y} = 3, 6$ y 9 ciclos SILAR en presencia de $0, 1$ y 30 mM de Na_2S , 0.1 M NaSO_3 y 0.1 M NaClO_4 $\text{pH} = 13$.

En la figura 20 se observa que la densidad de fotocorriente obtenida con el fotoánodo $9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ mostró una diferencia en densidad de fotocorriente de alrededor de $4000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ frente a los otros materiales, aun manteniendo la posible fotooxidación del semiconductor en el sistema fotoelectroquímico causada probablemente por la disminución en el ancho interbanda al incluir mayor cantidad de sulfuro de bismuto en el material (Kachari, Wary, & Rahman, 2013). Para valores de baja concentración (1mM) de sulfuro disuelto, son generados casi $1500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ por

parte del fotoánodo $9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$. Sin embargo, una eficiente transferencia de electrones fue alcanzada con el fotoánodo $3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ cuando se encuentra en una solución 30mM de sulfuros. Finalmente, se comparó el comportamiento fotoelectroquímico de los fotoánodos $9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$, $9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-5-Bi}_2\text{O}_3$ con el $9\text{-Bi}_2\text{S}_3$ en presencia de una solución 30 mM de sulfuro, figura 21.

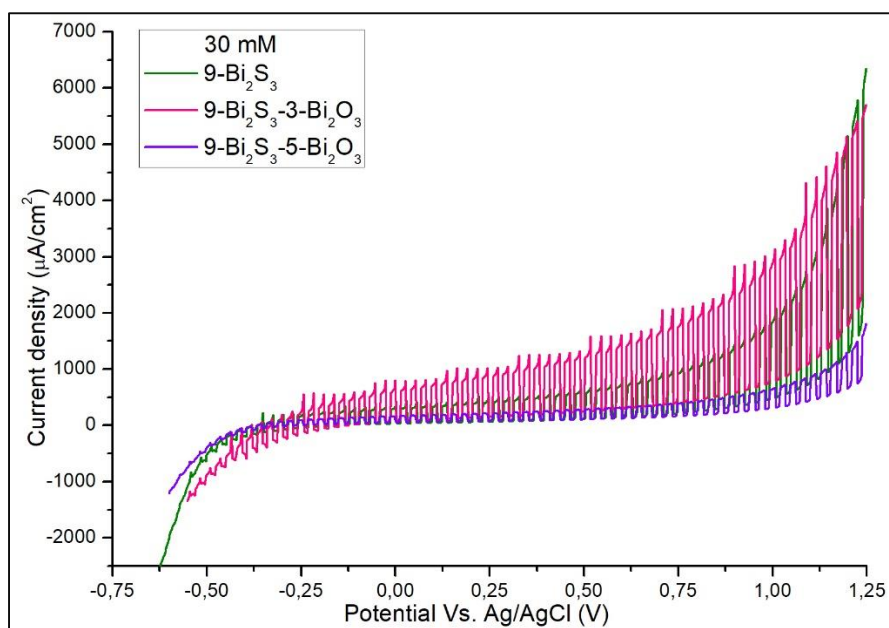


Figura 21. LSV de los electrodos de $9\text{-Bi}_2\text{S}_3$ con 0, 3, 5 capas de Bi_2O_3 en presencia de 30mM de Na_2S pH = 13.

En la figura 21 al aplicar un barrido de potencial en dirección positiva se observa un destacado comportamiento fotoelectroquímico del fotoánodo $9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$, tanto por la generación de los transportadores de carga como por el eficiente transporte electrónico. Al encender la luz la separación de los portadores de carga se ve favorecida, induciendo la movilidad de los electrones en el electrodo y causando un rápido incremento en la corriente producida y una rápida recombinación de los transportadores de carga bajo oscuridad (Sirimanne, Takahashi, Sonoyama, & Sakata, 2002). Además, la estabilidad química del fotoánodo $9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ en el medio

sulfurado es significativa con respecto a los otros fotoánodos. La densidad de fotocorriente generada por el fotoanódo $9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$ fue de aproximadamente los $6000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mientras que el fotoanódo $9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-5-Bi}_2\text{O}_3$ produjo alrededor de $2000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y el fotoánodo $9\text{-Bi}_2\text{S}_3$ mostró una menor densidad de corriente y estabilidad química que el $9\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-3-Bi}_2\text{O}_3$. A su vez, se observa que los fotoánodos requieren de potenciales muy bajos para la activación fotoelectrocatalítica, reafirmando sus adecuadas condiciones para potenciales aplicaciones en entornos fotoelectroquímicos de mayor escala.

6. Conclusiones

- Los fotoánodos heteroestructurados de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fueron preparados con propiedades semiconductoras tipo “n” y mostraron una alta fotorespuesta en presencia de radiación UV-Vis. Las películas heteroestructuradas basadas en $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, son delgadas y presentan un recubrimiento que incrementa su homogeneidad a medida que se deposita una mayor cantidad de sulfuro de bismuto.
- Las películas de Bi_2O_3 mostraron su activación bajo radiación UV-Vis. En las películas heteroestructuradas se evidenció el desplazamiento espectral del material hacia menores valores de energía comprobando el alineamiento entre las bandas de valencia y conducción del Bi_2O_3 y el Bi_2S_3 traducido en un significativo incremento en el transporte electrónico del fotoánodo.
- Se comprobó la obtención de una mezcla de óxidos de bismuto (β y ω) en las películas heteroestructuradas $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$.
- Las propiedades fotoelectroquímicas permitieron encontrar la cantidad adecuada de ambos semiconductores. El fotoánodo con 3 capas de Bi_2O_3 y 9 ciclos SILAR de Bi_2S_3 presentó el mejor transporte electrónico desde la interface electrodo/electrolito en medio sulfurado. El incremento en la densidad de fotocorriente generada fue aproximadamente tres veces mayor respecto al medio sin contenido de sulfuros. El par redox sulfuro- sulfito contenidos en el sistema de reacción genera una adecuada estabilidad química del fotoánodo e incrementa el transporte de electrones.

Referencias bibliográficas

- Acevedo Peña, P., & González, I. (2013). TiO_2 photoanodes prepared by cathodic electrophoretic deposition in 2-propanol: effect of the electric field and deposition time. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17, 519-526.
- Ahmadun, F., Pendashteh, A., Chuah, L., Awang, D., Madaeni, S., & Abidin, Z. Z. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 530-551. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>
- Ali, R. S. (2014). Structural and Optical Properties of Nanostructured Bismuth Oxide. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 34, 64-72. <https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILCPA.34.64>
- Alonso Vante, N. (2003). *Electroquímica y electrocatálisis*.
- Argonne National Laboratory, Veil, J. A., Puder, M. G., Elcock, D., & Redweik Jr., R. J. (2004). *A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane*. U.S. Department of Energy, Energy Technology Laboratory.
- Arnold, R., Burnett, D. B., Elphick, J., Feeley III, T. J., Galbrun, M., Hightower, M., ... Verbeek, P. (2004). *Managing Water - From Waste to Resource*. *Oilfield Review* (Vol. 16). Recuperado de http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors04/sum04/04_managing_water.pdf
- Arthur, J., Langhus, B., & Patel, C. (2005). *Technical Summary of Oil & Gas Produced Water Treatment Technologies*. Tulsa, Oklahoma, USA, ALL Recuperado de <http://w.all-llc.com/publicdownloads/ALLConsulting-WaterTreatmentOptionsReport.pdf>
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (1944). *ELECTROCHEMICAL METHODS: Fundamentals and Applications*. *Electrochemistry*. Austin. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9>
- Berger, T., Monllor-Satoca, D., Jankulovska, M., Lana-Villarreal, T., & Gómez, R. (2012). No

Title. *ChemPhysChem*, 13(2824).

- Bessekhouad, Y., Mohammedi, M., & Trari, M. (2002). Hydrogen photoproduction from hydrogen sulfide on Bi₂S₃ catalyst. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 73, 339-350. [https://doi.org/10.1016/S0140-6701\(03\)82847-3](https://doi.org/10.1016/S0140-6701(03)82847-3)
- Bessekhouad, Y., Robert, D., & Weber, J. V. (2004). Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163(3), 569-580. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.02.006>
- Bilecka, I., Barczuk, P. J., & Augustynski, J. (2010). No Title. *Electrochimical Acta*, 55(979).
- Bilmes, S. A., Candal, R. J., Arancibia, A., & Loeb, B. (2001). Fotocatálisis asistida por potencial. En *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea* (p. 24).
- Bradley, R. L. (1997). *Renewable Energy : Not Cheap , Not " Green "*.
- Brinker, C., & Scherer, G. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. <https://doi.org/10.1186/1471-2105-8-444>
- CHAPTER 5. *Structural characteristics of Bi₂S₃ and Bi₂O₃ thin films*. (2012). *Centro de Instrumentación* (Vol. 0320).
- Chaubey, R., Sahu, S., James, O. O., & Maity, S. (2013). A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 443-462.
- Chaudhari, N. S., Bhirud, A. P., Sonawane, R. S., Nikam, L. K., Warule, S. S., Rane, V. H., & Kale, B. B. (2011). Ecofriendly hydrogen production from abundant hydrogen sulfide using solar light-driven hierarchical nanostructured ZnIn₂S₄ photocatalyst. *RSC Advances*, 13(Green Chemistry), 2500-2506. <https://doi.org/10.1039/c1gc15515f>
- Desale, D. J., Shaikh, S., Ghosh, A., Birajadar, R., Siddiqui, F., Ghule, A., & Sharma, R. B. (2012). Preparation and characterization of CdS-Bi₂S₃ nanocomposite thin film by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Composites Part B: Engineering*, 43(3),

1095-1100. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.11.001>

- Deshpande, M. P., Sakariya, P. N., Bhatt, S. V., Patel, N. H., Patel, K., & Chaki, S. H. (2015). Preparation and characterization of Bi₂S₃ compound semiconductor, *38*(1), 83-88.
- Devi, M. G., Mohammed, S., Alaa, K. A., Hudaifi, A., Hamood, B., & Aisari, A. (2017). Treatment of Refinery Waste Water Using Environmental Friendly Adsorbent. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E*. <https://doi.org/10.1007/s40034-017-0105-0>
- dos Santos, E. V., Bezerra Rocha, J. H., de Araújo, D. M., de Moura, D. C., & Martínez-Huitle, C. A. (2014). Decontamination of produced water containing petroleum hydrocarbons by electrochemical methods: A minireview. *Environmental Science and Pollution Research*, *21*(14), 8432-8441. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2780-4>
- Duarte, J. O., & Ribero, F. J. (2004). *Sistema Experto Para La Selección Técnica De Un Método De Recobro Mejorado Para Un Campo De Crudo*. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S., & Abidin, Z. Z. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, *170*(2-3), 530-551. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044>
- Finklea, H. O. (1983). Photoelectrochemistry: Introductory concepts. *Journal of Chemical Education*, *60*(4), 325-327. <https://doi.org/10.1021/ed060p325>
- Fruth, V., Popa, M., Berger, D., Ramer, R., Gathner, M., Ciulei, A., & Zaharescu, M. (2012). *Deposition and Characterization of Bismuth Oxide Thin Films*.
- Ftikos, C., & Steele, B. C. H. (1994). Electrical Conductivity and Thermal Expansion of. *Journal of the European Ceramic Society*, *14*, 501-504. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1986.tb00044.x>
- Fujishima, a, & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, *238*(5358), 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Garcia, S. (2014). *Preparación de recubrimientos microestructurados de TiO₂ por proyección*

térmica para su utilización como fotoánodos. Tratamiento fotoelectrocatalítico de agua contaminada con un colorante azoico. Recuperado de <http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/23577>

- Grzyll, L. R., Thomast, J. J., & Barile, R. G. (1989). Photoelectrochemical conversion of hydrogen sulfide to hydrogen using artificial light and solar radiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 14(9), 647-651.
- Gualdrón-Reyes, F. A., Meléndez, A. M., Niño-Gómez, M. E., Rodríguez-González, V., & Carreño-Lizcano, M. I. (2015). Photoanodes modified with reduced graphene oxide to enhance photoelectrocatalytic performance of B-TiO₂ under visible light. *Revista de la Academia Colombiana*, 39, 77-83.
- Gualdrón, A. (2014). *Oxidación Fotoelectroquímica de Fenol en solución acuosa mediante el uso de películas de TiO₂ dopadas con Boro/Grafeno inmovilizadas sobre acero inoxidable.* Universidad Industrial de Santander.
- Gualtieri, A., Immovilli, S., & Prudenziati, M. (1997). Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound w-Bi₂O₃. *Power Diffraction*, 12(2), 90-92.
- Gurunathan, K., Baeg, J. O., Lee, S. M., Subramanian, E., Moon, S. J., & Kong, K. J. (2008). Visible light assisted highly efficient hydrogen production from H₂S decomposition by CuGaO₂ and CuGa_{1-x}In_xO₂ delafossite oxides bearing nanostructured co-catalysts. *Catalysis Communications*, 9(3), 395-402. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.07.021>
- Hansen, B. R., & Davies, S. R. (1994). Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. *Chemical engineering research & design*, 72(2), 176-188.
- Hidnert, P. (1943). Thermal expansion of titanium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 30(2), 101. <https://doi.org/10.6028/jres.030.008>
- Igunnu, E. T., & Chen, G. Z. (2014). Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9(3), 157-177. <https://doi.org/10.1093/ijlct/cts049>
- Jiao, H.-P., Yua, X., Liu, Z.-Q., Kuangb, P.-Y., & Zhang, Y.-M. (2015). One-pot synthesis of

- heterostructured Bi₂S₃/BiOBr microspheres with highly efficient visible light photocatalytic performance. *RSC Advances*, 4(8), 1166-1169. <https://doi.org/10.1039/c0xx00000x>
- Kachari, T., Wary, G., & Rahman, A. (2013). Optical and Electrical Properties of Vacuum Deposited (p)Bi₂S₃/(n)Bi₂O₃ Thin Film Heterojunction, 4(5), 1602-1606.
- Kanade, K. G., Baeg, J.-O., Kale, B. B., Milee, S. M., Moon, S.-J., & Kong, K. (2007). Rose-red color oxynitride Nb₂Zr₆O_{17-x}N_x: A visible light photocatalyst to hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4678-4684. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.07.040>
- Kauppi, E. I., Kanervo, J. M., Lehtonen, J., & Lefferts, L. (2015). Interaction of H₂S with ZrO₂ and its influence on reactivity of surface oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 360-370. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.042>
- Kawade, U. V, Panmand, R. P., Sethi, Y. A., Kulkarni, M. V, Apte, S. K., Naik, S. D., & Kale, B. B. (2014). Environmentally benign enhanced hydrogen production via lethal H₂S under natural sunlight using hierarchical nanostructured bismuth sulfide. *RSC Advances*, 4, 49295-49302. <https://doi.org/10.1039/C4RA07143C>
- Kong, D.-S. (2008). No Title. *Langmuir*, 24(5324).
- Kupcik, V., & Vesel'á-Nov'akov, L. (1970). Zur Kristallstruktur des Bismuthinits, Bi₂S₃. *Tschermaks Mineral. Petrog. Mitt.*, 14, 55-59.
- Labib, S. (2015). Preparation , characterization and photocatalytic properties of doped and undoped Bi₂O₃. *Journal of Saudi Chemical Society*, xxx, 9. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.11.003>
- Lee, K., & Neff, J. (2011). *Produced Water. Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies*. (K. Lee & J. Neff, Eds.). Springer New York Dordrecht Heidelberg London. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2>
- Lineamiento para la vigilancia sanitaria y ambiental del impacto de los olores ofensivos de la salud y calidad de vida de las comunidades expuestas en áreas urbanas (2012).

- Liu, F., Yang, Y., Liu, J., Huang, W., & Li, Z. (2012). Preparation of Bi₂O₃@Bi₂S₃ core – shell nanoparticle assembled thin films and their photoelectrochemical and photoresponsive properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 665, 58-62. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.11.015>
- Liu, P., Xie, Y., Zhao, W., & Li, Z. (2016). In Situ Optimizing Thin Semiconductor Passive Films of Bismuth Oxides and Sulfides under Visible Light Illumination for Enhanced Photoelectrochemical Performances, *163*(2), 48-52. <https://doi.org/10.1149/2.0711602jes>
- Lokhande, C. D., Ubale, A. U., & Patil, P. S. (1997). Thickness dependent properties of chemically deposited Bi₂S₃ thin films. *Thin Solid Films*, 302(1), 1-4. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09540-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09540-5)
- Lu, F., Li, R., Huo, N., Yang, J., Fan, C., Wang, X., ... Li, J. (2014). Synthesis of Bi₂S₃-Bi₂O₃ composites and their enhanced photosensitive properties. *RSC Advances*, 4(11), 5666. <https://doi.org/10.1039/c3ra46283h>
- Lu, J., Han, Q., Yang, X., Lu, L., & Wang, X. (2007). Microwave-assisted synthesis and characterization of 3D flower-like Bi₂S₃ superstructures. *Materials Letters*, 61(14-15), 2883-2886. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.01.071>
- Lu, X., Pu, F., Xia, Y., Huang, W., & Li, Z. (2014). Applied Surface Science Facile fabrication of porous thin films of Bi₂O₃/Bi₂S₃ nanocomposite semiconductors at gas / liquid interface and their photoelectrochemical performances. *Applied Surface Science*, 299(3), 131-135. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.196>
- Luiz-Silva, W., Machado, W., & Matos, R. H. R. (2008). Multi-elemental contamination and historic record in sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19(8), 1490-1500. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000800008>
- Ma, G., Yan, H., Shi, J., Zong, X., Lei, Z., & Li, C. (2008). Direct splitting of H₂S into H₂ and S on CdS-based photocatalyst under visible light irradiation. *Journal of Catalysis*, 260, 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.09.017>

- Mallahi, M., Shokuhfar, A., Vaezi, M. R., Esmailirad, A., & Mazinani, V. (2014). Synthesis and characterization of Bismuth oxide nanoparticles via sol-gel method. *American Journal of Engineering Research*, 03(04), 162-165.
- Mancilla, F. J., Rojas, S. F., Gualdrón-Reyes, A. F., Carreño-Lizcano, M. I., Duarte, L. J., & Niño-Gómez, M. E. (2016). Improving the photoelectrocatalytic performance of boron-modified TiO₂/Ti sol-gel-based electrodes for glycerol oxidation under visible illumination. *RSC Advances*, 6(52), 46668-46677. <https://doi.org/10.1039/c6ra02806c>
- Mane, R. S., & Lokhande, C. D. (2000). Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 65, 1-31.
- Mane, R. S., Sankapal, B. R., & Lokhande, C. D. (2000). Studies on chemically deposited nanocrystalline Bi₂S₃ thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 35(4), 587-601. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00244-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00244-0)
- Milczarek, G., Kasuya, A., Mamykin, S., Arai, T., Shinoda, K., & Tohji, K. (2003). Optimization of a two-compartment photoelectrochemical cell for solar hydrogen production, 28, 919-926.
- Mondal, S., & Wickramasinghe, S. R. (2008). Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 322(1), 162-170. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.039>
- Monsalve, M., Lopez, E., & Vargas, F. (2007). Técnicas Utilizadas Para La Medición De Esfuerzos Residuales En Películas Delgadas Depositadas Por Pvd. *Scientia et Technica*, 36(36), 2-7.
- Muñoz, A. G. (2007). No Title. *Electrochimical Acta*, 52(4167).
- Naman, S. A., & Grätzel, M. (1994). Visible-light generation of hydrogen from hydrogen sulphide in aqueous solutions of ethanolamines containing vanadium sulphide dispersions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 77(Photobiology), 249-253.
- Neff, J. M. (2004). *Bioaccumulation in Marine Organisms. Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water*.

- Nicolau, Y. F. (1985). Solution deposition of thin solid compound films by a successive ionic-layer adsorption and reaction process. *Applications of Surface Science*, 22-23(PART 2), 1061-1074. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(85\)90241-7](https://doi.org/10.1016/0378-5963(85)90241-7)
- Obire, O., & Amusan, F. O. (2003). The Environmental Impact of Oilfield Formation Water on a Freshwater Stream in Nigeria. *Journal of Environmental Management*, 7(1), 61-66.
- Otálora, D. F. (2014). Diego Fernando Otálora Sánchez, 10224.
- Otálora, D. M., Orozco, G., & Olaya-flórez, J. J. (2017). Microstructure and optical properties of bismuth and oxide bismuth films using unbalanced magnetron y óxido de bismuto depositadas con magnetron desbalanceado, (June).
- Oudghiri-Hassani, H., Rakass, S., Al Wadaani, F. T., Al-ghamdi, K. J., Omer, A., Messali, M., & Abboudi, M. (2015). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α -Bi₂O₃ nanoparticles. *Journal of Taibah University for Science*, 9(4), 508-512. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.01.009>
- Pathan, H. M., & Lokhande, C. D. (2004). Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, 27(2), 85-111.
- Pérez-Mezcua, D., Bretos, I., Jiménez, R., Ricote, J., Jiménez-Rioboó, R. J., Da Silva, C. G., ... Calzada, M. L. (2016). Photochemical solution processing of films of metastable phases for flexible devices: the β -Bi₂O₃ polymorph. *Scientific Reports*, 6(September), 1-10. <https://doi.org/10.1038/srep39561>
- Peter, L. M. (1979). The photoelectrochemical properties of anodic Bi₂S₃ films. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 98(1), 49-58. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80283-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80283-1)
- Pintor, A. M. A., Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S., & Boaventura, R. A. R. (2016). Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. *Chemical Engineering Journal*, 297, 229-255. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.121>
- Raut, S. S., Dhobale, J. A., & Sankapal, R. (2016). Author ' s Accepted Manuscript.

<https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.09.019>

- Reynolds, R. R. (2003). *Produced water and associated issues*.
- Ribeiro, D. V. (2015). Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete para monitoramento da corrosão em concreto armado. *Revista Ibracon de estruturas e materiais*, 8(4), 529-546.
- Ríos Niño, J. S., Niño-Gómez, M. E., & Gualdrón-Reyes, A. F. (2017). *Oxidación Fotoelectrocatalítica de fenol con nanotubos de TiO_2 sensibilizados: ZnO-NTS-TiO_2 Y $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NTS-TiO}_2$* . Univesidad Industrial de Santander.
- Robinson, D. (2013). Oil and gas: Treatment and discharge of produced waters onshore. *Filtration and Separation*, 50(3), 40-46. [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(13\)70129-0](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(13)70129-0)
- Ropero Vega, J. L., Meléndez, A. M., Pedraza Avella, J. A., Candal, R. J., & Niño Gómez, M. E. (2014). Mixed oxide semiconductors based on bismuth for photoelectrochemical applications, 2, 1963-1971. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2420-4>
- Rosenkranz, H. S. (1992). *Produced Water: Technological/ Environmental Issues and Solutions*. (J. P. Ray & F. R. Engelhardt, Eds.).
- Sacco, A. (2017). Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79(January), 814-829. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.159>
- Sellers, M. C. K., & Seebauer, E. G. (2011). Measurement method for carrier concentration in TiO_2 via the Mott-Schottky approach. *Thin Solid Films*, 519(7), 2103-2110. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.10.071>
- Silva, J., Reyes, A., Esparza, H., Camacho, H., & Fuentes, L. (2011). BiFeO_3 : A Review on Synthesis , Doping and Crystal Structure BiFeO_3 : A Review on Synthesis , Doping and Crystal Structure. *Integrated Ferroelectrics*, 4587, 14. <https://doi.org/10.1080/10584587.2011.574986>
- Sirimanne, P. M., Takahashi, K., Sonoyama, N., & Sakata, T. (2002). Photocurrent enhancement

of wide bandgap Bi_2O_3 by Bi_2S_3 over layers, 73, 175-187.

- Sreethawong, T., Laehsalee, S., & Chauadej, S. (2008). Comparative investigation of mesoporous- and non-mesoporous-assembled TiO_2 nanocrystals for photocatalytic H_2 production over N-doped TiO_2 under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(21), 5947-5957. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.007>
- Subramanian, E., Baeg, J., Mi, S., & Moon, S. (2009). Nanospheres and nanorods structured Fe_2O_3 and $\text{Fe}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ photocatalysts for visible-light mediated ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) H_2S decomposition and H_2 generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8485-8494. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.120>
- Szép, A., & Kohlheb, R. (2010). Water treatment technology for produced water. *Water Science and Technology*, 62(10), 2372-2380. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.524>
- Tambwekar, S. V., & Subrahmanyam, M. (1997). Photocatalytic generation of hydrogen from hydrogen sulfide: an energy bargain. *International Journal of Hydrogen Energy*, 3199(10-11), 959-965.
- Tian, L., Tan, H. Y., & Vittal, J. J. (2008). Morphology-Controlled Synthesis of Bi_2S_3 Nanomaterials via Single- and Multiple-Source Approaches & DESIGN 2008, 2-6.
- Tsui, L.-K., Homma, T., & Zangari, G. (2013). Photocurrent Conversion in Anodized TiO_2 Nanotube Arrays: Effect of the Water Content in Anodizing Solutions. *Journal of Physics and Chemistry*, 117(14), 6979-6989.
- Vaiopoulou, E., Melidis, P., & Aivasidis, A. (2005). Sulfide removal in wastewater from petrochemical industries by autotrophic denitrification. *Water Research*, 39, 4101-4109. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.07.022>
- van de Krol, R. (2012). Photoelectrochemical Hydrogen Production. En *Electronic Materials : Science & Technology* (Vol. 102, p. 321). <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1380-6>
- Wang, Y., Wen, Y., Ding, H., & Shan, Y. (2010). Improved structural stability of titanium-doped β - Bi_2O_3 during visible-light-activated photocatalytic processes. *Journal of Materials Science*, 45(5), 1385-1392. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4096-1>

- Wu, J., Tang, C., Xu, H., & Yan, W. (2015). Enhanced photoelectrochemical performance of PbS sensitized Sb-SnO₂/TiO₂ nanotube arrays electrode under visible light illumination. *Journal of Alloys and Compounds*, 633, 83-91. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.023>
- Xin, Y., Liu, H., Li, J., Chen, Q., & Ma, D. (2013). Influence of post-treatment temperature of TNTa photoelectrodes on photoelectrochemical properties and photocatalytic degradation of 4-nonylphenol. *Journal of Solid State Chemistry*, 199, 49-55. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.jssc.2012.11.017>
- Yang, S., Jiang, C., & Wei, S. (2016). *Metal compound semiconductors functionalized by polymers and their photosensitive properties*. *Applied Physics Reviews* (Vol. 3). <https://doi.org/10.1063/1.4972793>
- Yu, S., & Zhou, Y. (2015). Photochemical Decomposition of Hydrogen Sulfide. En *Advanced Catalytic Materials-Photocatalysis and other Current Trends* (pp. 269-293). <https://doi.org/10.5772/61823> Abstract
- Zaman, J., & Chakma, A. (1995). Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide. *Fuel Processing Technology*, 41, 159-198.
- Zhang, H., Zhao, H., Zhang, S., & Quan, X. (2008). Photoelectrochemical Manifestation of Photoelectron Transport Properties of Vertically Aligned Nanotubular TiO₂ Photoanodes. *ChemPhysChem*, 9(1), 117-123. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700406>
- Zhang, Y., Gao, B., Lu, L., Yue, Q., Wang, Q., & Jia, Y. (2010). Treatment of produced water from polymer flooding in oil production by the combined method of hydrolysis acidification-dynamic membrane bioreactor-coagulation process. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 74(1-2), 14-19. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2010.08.001>
- Zhang, Y., Guo, Y., Fang, B., Chen, Y., Duan, H., Li, H., & Liu, H. (2016). Continuously enhanced photoactivity of hierarchical β-Bi₂O₃/Bi₂S₃ heterostructure derived from novel BiO₂CH₃ octagonal nanoplates. *Applied Catalysis A: General*, 514, 146-153. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.016>
- Zhu, Z., Iyemperumal, S. K., Kushnir, K., Carl, A. D., Zhou, L., Brodeur, D. R., Rao, P. M. (2017).

Enhancing the solar energy conversion efficiency of solution-deposited Bi_2S_3 thin films by annealing in sulfur vapor at elevated temperature. *Sustainable Energy Fuels*, (3), 2134-2144. <https://doi.org/10.1039/C7SE00398F>