

**DEGRADACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL USANDO
PELÍCULAS DE ÓXIDOS MIXTOS TIPO Bi_2MNbO_7 (M = Al, Fe, Ga, In)**

Gabriel Hernán Martínez Ortiz

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2013**

**DEGRADACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL USANDO
PELÍCULAS DE ÓXIDOS MIXTOS TIPO Bi_2MNbO_7 (M = Al, Fe, Ga, In)**

Gabriel Hernán Martínez Ortiz

Trabajo de grado para optar el título de Químico

Director(a):

Dra. MARTHA EUGENIA NIÑO GÓMEZ, Química, Ph.D

Codirector:

JOSÉ LUIS ROPERO VEGA, Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

A Dios, por haberme iluminado y guiado en cada momento y por haberme permitido culminar esta gran etapa de mi vida.

A mi padre Gabriel, por el apoyo incondicional en todo momento, por ser mi mejor amigo, por los consejos sabios que me dió para no dejarme caer y enfrentar los momentos difíciles y por las ganas de ver a su hijo mayor profesional.

A mi madre Beatriz, por la paciencia que ha tenido para enseñarme, por los cuidados en el tiempo que hemos vivido juntos y por los regaños que me merecía y que no entendía.

A mi hermano Diego, por estar conmigo y apoyarme siempre.

A mi novia Jenny Paola, por haber creído en mí, por su cariño, amor y por estar siempre a mi lado en los momentos más difíciles de mi carrera.

A mi abuela María Antonia, por las enseñanzas que me dió.

A mis abuelos Clemente y Monguí, porque desde el cielo siempre me han enviado toda su energía positiva.

Gabriel Hernán

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. Martha Eugenia Niño Gómez por haber confiado en mí, por la paciencia y por la dirección de este trabajo y por el apoyo y el ánimo que me brindó.

Al estudiante de doctorado José Luis Roperó Vega, por su entrega, sus enseñanzas, su visión crítica en muchos aspectos de este trabajo y porque fué como un hermano para mí durante la realización de este proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander por darme la oportunidad de estudiar y cumplir mi sueño de ser profesional.

Al grupo de investigación en minerales, biohidrometalurgia y ambiente (GIMBA), por la colaboración con el préstamo de los equipos.

A todos mis compañeros del Centro de Investigación en Catálisis, por su amistad, consejos, apoyo, ánimo y compañía.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	17
1.1 FOTOCATÁLISIS	17
1.2 FOTOELECTROCATÁLISIS	18
1.3 OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL	19
1.4 TÉCNICA DIP-COATING	21
1.5 ANTECEDENTES	22
2. PARTE EXPERIMENTAL	25
2.1 PREPARACIÓN DE LOS SOLES DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)	25
2.1.1 Materiales.	25
2.1.2 Preparación de los soles.	25
2.2 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)	26
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)	27
2.3.1 Microscopía Electrónica de barrido (SEM-EDS).	27
2.3.2 Difracción de rayos X (XRD).	27
2.3.3 Caracterización electroquímica de los fotoánodos.	27
2.4 EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS TIPO Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL.	28
2.5 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LAS PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS.	29
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)	30

3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).	30
3.1.2 Difracción de rayos X (XRD).	34
3.1.3 Caracterización electroquímica de los fotoánodos	37
3.1.3.1 Determinación de la fotoactividad de las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) mediante medidas de potencial a circuito abierto (OCP):	37
3.1.3.2 Voltamperometría de barrido lineal	39
3.1.3.3 Medidas de fotocorriente:	41
3.2 ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) EN LA OXIDACIÓN DE FENOL.	43
CONCLUSIONES	55
RECOMENDACIONES	56
BIBLIOGRÁFA	62
ANEXOS	67

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Fases cristalinas presentes en las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)	36
Tabla 2. Fases cristalinas presentes en la película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 700^\circ\text{C}$)	37
Tabla 3. Resultados de fotocorriente obtenida para cada una de las películas.	42
Tabla 4. Constantes de velocidad aparente (k_{app}), tiempos de vida media ($t_{1/2}$) y coeficientes de correlación para las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$.	49

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación esquemática de la excitación de un semiconductor con radiación	17
Figura 2. Diseño de una celda fotoelectrocatalítica.	19
Figura 3. Etapas del proceso dip-coating.	21
Figura 4. Representación esquemática de la preparación de los soles de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)	26
Figura 5. Micrografías SEM de una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa, $T_c = 500\text{ }^\circ\text{C}$) sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 a diferentes aumentos: a) 3 500X, b) 50 000X, c) 100 000X, d) 200 000X.	31
Figura 6. Micrografías SEM de películas de Bi-Fe-Nb-O calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y diferente número de capas: a) 1 capa (250X), b) 1 capa (10 000X), c) 2 capas (250X), d) 2 capas (10 000X), e) 3 capas (250X), f) 3 capas (10 000X).	32
Figura 7. Micrografías SEM de películas de Bi-Fe-Nb-O (1 capa) calcinadas a diferentes temperaturas: a) $500\text{ }^\circ\text{C}$ (10 000X), b) $500\text{ }^\circ\text{C}$ (40 000X), c) $700\text{ }^\circ\text{C}$ (10 000X), d) $700\text{ }^\circ\text{C}$ (40 000X).	33
Figura 8. Superposición de los perfiles de difracción de las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa, calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por haz rasante.	35
Figura 9. Superposición de los perfiles de difracción de las películas de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$) por haz rasante.	36
Figura 10. Evolución del OCP entre 0 y 3000 segundos para una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500\text{ }^\circ\text{C}$) usando una solución de fenol de 50 ppm y Na_2SO_4 0.1 M a pH = 11.	38
Figura 11. Voltamperograma de barrido lineal obtenido para una película de Bi-Ga-Nb-O (1 capa; $T_c = 500\text{ }^\circ\text{C}$) bajo iluminación y oscuridad utilizando una solución de 50 ppm de fenol, 0.1 M de Na_2SO_4 , pH = 11 a 10 mV/s.	40

Figura 12. Medidas de fotocorriente a potencial constante de +800 mV (vs. SCE) para las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) (1 capa; T _c = 500°C) usando una solución de fenol de 50 ppm y Na ₂ SO ₄ 0.1 M a pH = 11.	42
Figura 13. Espectro UV-Vis del fenol remanente en la solución en función del tiempo de reacción fotoelectrocatalítica usando una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; T _c = 500°C).	43
Figura 14. Degradación de fenol en el tiempo de una solución 50 ppm de fenol, NaCl 0.1 M usando películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 (T _c = 500°C; 1 capa) con luz visible.	44
Figura 15. Porcentajes de fenol degradado durante las evaluaciones (1 y 2) usando como fotoánodos películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y T _c = 500°C.	46
Figura 16. Transformación lineal de la concentración relativa de fenol vs tiempo para las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y T _c = 500°C.	48
Figura 17. Degradación de fenol en el tiempo para los procesos de fotólisis, fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodo una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; T _c = 500°C)	50
Figura 18. Degradación de fenol en el tiempo usando películas de Bi-Fe-Nb-O (T _c = 500°C) sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 con diferente número de capas (1, 2 y 3)	51
Figura 19. Degradación de fenol en el tiempo usando películas de Bi-Fe-Nb-O sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 a diferentes temperaturas de calcinación (T _c = 500-700°C, 1 capa)	52
Figura 20. Comparación entre los porcentajes de fenol degradado utilizando películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y T _c = 500°C con los porcentajes de fenol degradado reutilizando estas mismas películas después de haber sido evaluadas.	53

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Celda Electroquímica De Tres Electroodos Usada Para La Cracterización Electroquímica De Los Fotoánodos	67
Anexo B. Celda Fotoelectrocatalítica De Dos Electroodos Usada Para La Evalucación De Las Películas Semiconductoras En La Oxidación De Fenol	68
Anexo C. Micrografías Sem Tomadas A 10 000x Para Las Películas De Bi-M-Nb-O (1 Capa) Calcinadas A Diferentes Temperaturas: A) Bi-Al-Nb-O (500°C), B) Bi-Al-Nb-O (700°C), C) Bi-Fe-Nb-O (500°C), D) Bi-Fe-Nb-O (700°C), E) Bi-Ga-Nb-O (500°C), F) Bi-Ga-Nb-O (700°C), G) Bi-In-Nb-O (500°C), H) Bi-In-Nb-O (700°C)	69
Anexo D. Análisis De Composición Porcentual Elemental (Eds) De Las Películas De Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)	70
Anexo E. Comparación De Los Perfiles De Difracción De Rayos X De Las Películas De Bi-M-Nb-O Con Los Perfiles Mostrados En La Base De Datos Pdf-2-Icdd.	72
Anexo F. Evolución Del Ocp De Las Películas De Bi-M-Nb-O (M = Al, Ga, In) 1 Capa, T _c = 500°C.	74
Anexo G. Voltamperogramas De Barrido Lineal Obtenidos Para Películas De Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, In) 1 Capa, T _c = 500°C, Utilizando Una Solución De 50 Ppm De Fenol, 0.1 M De Na ₂ SO ₄ , Ph = 11 A 10 Mv/S.	75
Anexo H. Curva De Calibración Para La Cuantificación De Fenol	77
Anexo I. Formación De Precipitado En La Reacción Fotoelectrocatalítica De Fenol.	78

RESUMEN

TÍTULO: DEGRADACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL USANDO PELÍCULAS DE ÓXIDOS MIXTOS TIPO Bi_2MNbO_7 (M = Al, Fe, Ga, In)*

AUTOR: MARTÍNEZ ORTIZ, Gabriel Hernán**

PALABRAS CLAVES: Técnica dip-coating, fotoelectrocatalisis, degradación de fenol, óxidos mixtos tipo Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In).

El fenol es un contaminante tóxico generado por diferentes actividades industriales del hombre, el cual puede ser eliminado utilizando reacciones fotoelectrocatalíticas con fotoánodos semiconductores con estructuras de óxidos mixtos tipo Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In). En el presente trabajo se prepararon películas semiconductoras tipo Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 por el método sol-gel y la técnica de recubrimiento dip-coating, utilizando una velocidad de inmersión retiro de 8.5 cm/min. Las películas se hicieron depositando diferente número de capas (1, 2, 3) a diferentes temperaturas de calcinación (500°C y 700°C). Se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), medidas de potencial a circuito abierto (OCP) y fotocorriente. La actividad fotoelectrocatalítica de las películas así como la estabilidad de éstas se evaluó por la degradación de fenol.

Las películas mostraron un recubrimiento no homogéneo y están compuestas principalmente por mezclas de óxidos. Las medidas de fotocorriente evidenciaron que la película de Bi-Fe-Nb-O mostró una mejor respuesta a luz visible. Las películas de Bi-M-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) mostraron la siguiente actividad fotoelectrocatalítica: Bi-Fe-Nb-O > Bi-In-Nb-O > Bi-Ga-Nb-O > Bi-Al-Nb-O. La película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) mostró el valor más alto de k_{app} y el valor más bajo de $t_{1/2}$. Las películas de Bi-M-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) no presentaron una buena estabilidad al reutilizarlas. Las películas de Bi-M-Nb-O responden a la luz visible y mediante un proceso fotoelectrocatalítico degradan fenol. Esto es un aporte importante para disminuir las cargas de este contaminante en efluentes industriales.

* Proyecto de grado

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director: Martha Eugenia Niño Gómez. Codirector: José Luis Roperó Vega.

ABSTRACT

TITLE: PHOTOELECTROCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL USING MIXED OXIDES FILMS TYPE Bi_2MNbO_7 (M = Al, Fe, Ga, In)

AUTHOR: MARTÍNEZ ORTIZ, Gabriel Hernán **

KEY WORDS: Technique dip-coating, photoelectrocatalysis, phenol degradation, mixed oxides type Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)

Phenol is a toxic polluting chemical generated by many industrial activities made by men, which can be destroyed by using photoelectrocatalytic reactions with photoanodes semiconductors with mixed oxide structures type Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In). In this project has been prepared semiconductors films type Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) on stainless steel AISI/SAE 304 by sol-gel method and the coating technique dip-coating, using an immersion rate withdrawal of 8.5 cm/min. The films were made by depositing a different number of layers (1, 2, 3) at different calcinations temperatures (500°C y 700°C). Were characterized by X-rays diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy, open circuit potential measures (OCP) and photocurrent. Photoelectrocatalytic activity of the films and the stability there of was evaluated by the degradation of phenol.

Films show a coating not homogeneous and consist mainly of mixed oxides. Photocurrent measurements showed that the film of Bi-Fe-Nb-O showed a better response to visible light. The films of Bi-M-Nb-O (1 layer; $T_c = 500^\circ\text{C}$) showed the following photoelectrocatalytic activity: Bi-Fe-Nb-O > Bi-In-Nb-O > Bi-Ga-Nb-O > Bi-Al-Nb-O. The film of Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) showed the highest value of k_{app} and the lowest value of $t_{1/2}$. The films of Bi-M-Nb-O (1 layer; $T_c = 500^\circ\text{C}$) not show good stability to reuse. The films of Bi-M-Nb-O responsive to visible light and through a process photoelectrocatalytic degrade phenol. This is an important contribution to reducing the costs of this contaminant in industrial effluents.

* Graduation project

** Faculty of science. Chemistry school. Director: Martha Eugenia Niño Gómez. Codirector: José Luis Roperó Vega.

INTRODUCCIÓN

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de métodos eficientes para eliminar compuestos químicos generados por diferentes actividades del hombre ^[1]. La contaminación del agua reviste gran importancia debido a que los contaminantes pueden acumularse y ser transportados a arroyos, ríos, lagos y mantos freáticos afectando la vida silvestre y la salud del ser humano ^[1].

Los compuestos fenólicos son ampliamente utilizados en la industria química, tanto como disolventes y reactivos ^[2, 3]. Debido a que son tóxicos, refractarios (a la degradación química) y lentamente biodegradables estos compuestos son una amenaza para el medio ambiente y la salud humana a través de la contaminación del suministro de agua potable, siendo los contaminantes más comunes en las aguas residuales procedentes de diferentes fábricas de papel, industria textil, petroquímica, fabricación de pinturas, pesticidas y algunos procesos farmacéuticos ^[2, 3, 4, 5, 6, 7]. Estas aguas residuales son especialmente dañinas, pues repercuten sobre la flora de las plantas tradicionales de tratamiento biológico de las aguas, afectando su funcionamiento. Además, si el agua conteniendo fenoles se clora, aumenta su potencial tóxico ya que se forman clorofenoles cuyos niveles permitidos son mucho menores ^[3].

En respuesta, se ha convertido en un reto lograr la eliminación efectiva de los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales, para reducir al mínimo el riesgo de contaminación a partir de tales productos químicos y para permitir su reutilización ^[5].

En la actualidad los procesos fotocatalíticos son considerados como una alternativa tecnológica para el tratamiento de efluentes industriales con propiedades fisicoquímicas difíciles de manejar por medio de tratamientos biológicos convencionales ^[8]. Es por ello que en estos procesos se emplean materiales semiconductores como fotocatalizadores, los cuales poseen una actividad catalítica que es activada mediante la acción de una fuente de radiación UV ^[8]. Entre los materiales empleados para este tipo de procesos se tiene el TiO₂ el cual puede estar suspendido (fotocatálisis convencional) o inmovilizado sobre sustratos conductores (fotoelectrocatalisis) ^[2], debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, estabilidad química, no toxicidad y bajo costo ^[9, 10]. Sin embargo su comportamiento depende de la fuente de luz ^[10]. Debido a su amplio band-gap el TiO₂ requiere luz U.V para su activación (fotogeneración de pares electrón – hueco) y en consecuencia su aplicación se limita a operar con una pequeña fracción del espectro solar (menos del 5%) ^[9]. Recientemente en nuestro grupo de investigación (CICAT) se han preparado una serie de semiconductores tipo Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) los cuales se han caracterizado por sus propiedades ópticas y catalíticas ^[11]. Estos óxidos semiconductores han mostrado absorción de la radiación visible lo que significa que esta nueva serie de óxidos semiconductores poseen la habilidad de responder a estas longitudes de onda aumentando el uso efectivo de la energía solar ^[10].

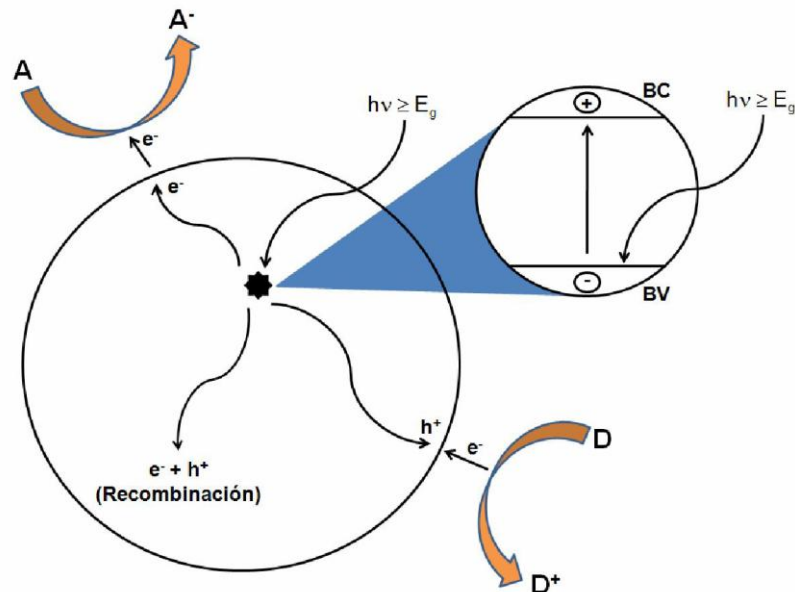
En el presente trabajo se prepararon películas delgadas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) por el método sol gel y la técnica dip-coating. La caracterización de las películas se efectuó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), espectroscopia por energía dispersiva (EDS), difracción de rayos X (XRD), medidas de potencial a circuito abierto (OCP), voltamperometría lineal y medidas de fotocorriente. La actividad y estabilidad fotoelectrocatalítica de las películas fue evaluada en la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1 FOTOCATÁLISIS

Cuando un semiconductor (SC) es iluminado con energía igual o mayor a su brecha entre las bandas ($h\nu \geq E_g$), la absorción de fotones genera lo que se conoce como el par electrón-hueco en el seno del semiconductor. La migración de los electrones y de los huecos creados hacia la superficie del catalizador, favorece reacciones de oxidación reducción de especies que previamente han sido absorbidas [12]:

Figura 1. Representación esquemática de la excitación de un semiconductor con radiación



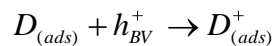
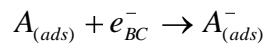
Fuente: Autor

Luego de la absorción de la radiación por parte del semiconductor, pueden existir en general dos procesos:

1. Los huecos y los electrones formados en el seno del semiconductor migran hacia la superficie donde ocurren procesos de oxidación y reducción, respectivamente, de especies inicialmente adsorbidas.

2. Ocurre un proceso de recombinación de los huecos y los electrones, ya sea en la superficie o en el seno del semiconductor, para volver al estado inicial. En este proceso de recombinación se emite el fotón inicialmente absorbido, el cual se disipa en el sistema (semiconductor, solución, etc), en forma de calor ^[13].

En general, el proceso se puede resumir en las siguientes ecuaciones:



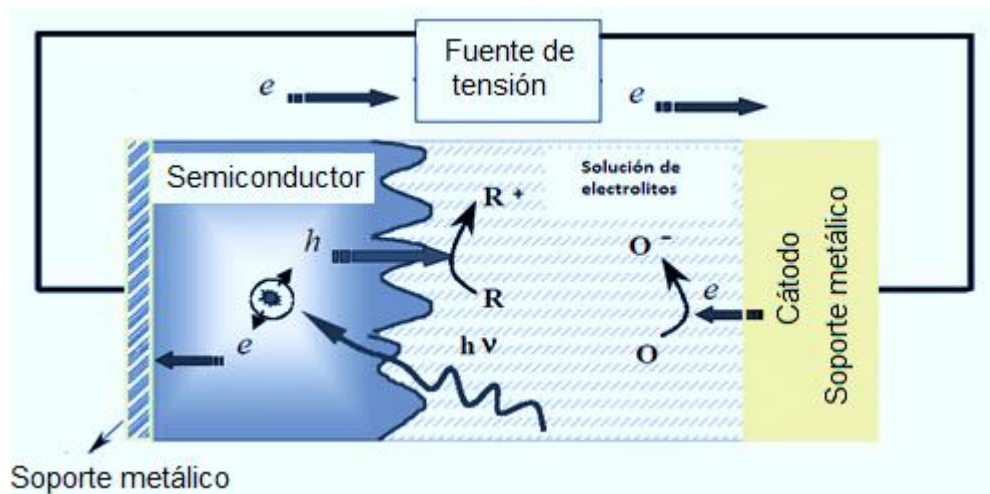
Cada ión formado, reaccionará posteriormente para formar intermediarios y productos finales ^[14].

1.2 FOTOELECTROCATÁLISIS

Los procesos fotoelectrocatalíticos combinan las ventajas de la fotocatalisis y de la electrocatalisis, usando un semiconductor iluminado como ánodo y un electrodo apropiado como cátodo para acelerar ambas semireacciones (oxidación – reducción). La diferencia de potencial aplicada inhibe la recombinación de los portadores de carga, que se concentran en dos electrodos distintos, permitiendo aumentar el rendimiento cuántico en el aprovechamiento de la radiación incidente. Al iluminar el electrodo semiconductor, se genera un flujo adicional de electrones a

través del circuito externo, o fotocorriente, debido al incremento en la concentración de electrones en la banda de conducción ^[15]. En la figura 2 se muestra el diseño de una celda fotoelectrocatalítica.

Figura 2. Diseño de una celda fotoelectrocatalítica.



Fuente: BILMES, S.; CANDAL, R.; ARANCIBIA, A.; LOEB, B.; RODRÍGUEZ, J. Fotocatálisis asistida por potencial. Capítulo 8.

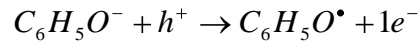
<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/14cap08.pdf>

El principal objetivo de la fotoelectrocatalisis es proveer de un camino de menor energía de activación para la transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor / electrolito y, en cierto modo, se busca minimizar la disipación de la energía de excitación y de recuperar la máxima energía eléctrica o química ^[15].

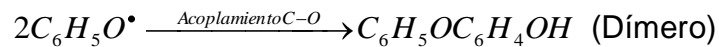
1.3 OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL

La oxidación fotoelectrocatalítica de fenol puede conducirse por una vía directa o una vía indirecta. La vía directa está relacionada con la adsorción de fenol sobre la superficie del fotoánodo y su posterior transformación. Uno de los mecanismos llevados a cabo por vía directa, sucede cuando se trabaja a valores de pH

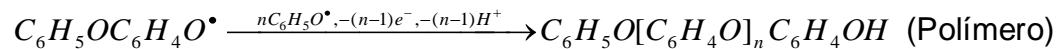
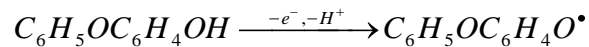
mayores que la pKa del fenol (9.89), en los cuales éste existe como anión fenolato, que al interaccionar con los huecos generados en el fotoánodo da lugar a la formación del radical fenoxi :



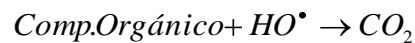
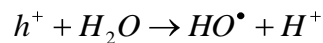
El radical fenoxi puede reaccionar irreversiblemente con otro radical a través de un acoplamiento C-C o C-O para formar productos diméricos :



Este dímero se puede oxidar de nuevo para producir un radical nuevo que se puede acoplar con un radical fenoxi para producir el polímero [16, 17, 18].



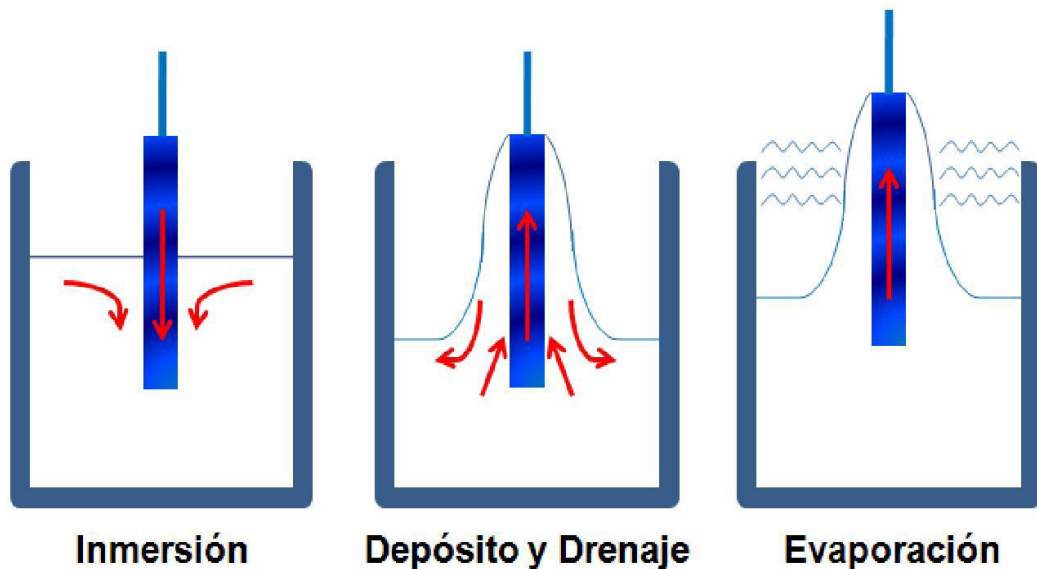
La vía indirecta está relacionada con la formación de radicales hidroxilo. En este caso los huecos positivos oxidan directamente al agua adsorbida como HO⁻ para producir éstos radicales que a su vez son los encargados de degradar el fenol [5, 19, 20].



1.4 TÉCNICA DIP-COATING

La técnica dip-coating se basa en la utilización de suspensiones en fase líquida para la preparación de películas. En la preparación de películas utilizando esta técnica, se sumerge el sustrato en el sol, se mantiene inmerso durante un tiempo y luego se extrae a velocidad controlada. La figura 3 muestra los procesos que tienen lugar cuando comienza a retirarse un sustrato no poroso.

Figura 3. Etapas del proceso dip-coating.



Fuente: Autor

Se forma una capa de líquido asociada a la superficie que, cuando emerge de la superficie del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño.

El espesor de la película depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes; esta altura depende a su vez del balance de, por lo menos, tres fuerzas: la viscosa de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo ^[21].

1.5 ANTECEDENTES

Semiconductores fotocatalizadores se han empleado con éxito para la degradación de compuestos orgánicos ^[9]. Diferentes semiconductores han sido usados en estas aplicaciones pero el TiO₂ ha sido el material más usado. Sin embargo este fotocatalizador requiere luz UV para su activación lo cual limita sus aplicaciones al no mostrar actividad con la radiación visible. Por eso la búsqueda de nuevos fotocatalizadores que operen con luz visible ha sido todo un reto para ampliar el rango de aplicaciones ^[9, 22, 10].

Durante los últimos 10 años, polvos semiconductores de perovskita, wolframita, y pirocloro se han desarrollado y probado en aplicaciones fotocatalíticas, pero sus actividades mostraron ser limitadas debido a su baja superficie específica ^[9].

El Bi₂InNbO₇ es el primer compuesto reportado en el sistema Bi-In-Nb-O ^[23]. Zou Z. y col. sintetizaron este compuesto usando el método de reacción en estado sólido, encontrándose por XRD que el compuesto tiene estructura cristalina tipo pirocloro, que pertenece al sistema cúbico con grupo espacial Fd3m y parámetro de enrejado $a = 1,07793(2)$ nm. El transporte eléctrico muestra comportamiento semiconductor con una energía de activación de 2.62 (5) eV ^[23].

Además, se ha reportado que una serie de óxidos con fórmula general Bi₂MNbO₇ (M = Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺), presentan absorción óptica en la región del visible ($\lambda > 420$ nm) ^[24, 25]. Aunque dicha absorción es débil poseen una brecha entre las bandas de 2.9 (Al³⁺), 2.75 (Ga³⁺), 2.7 (In³⁺) eV aproximadamente y tienen tendencia a aumentar su actividad por modificaciones en su estructura ^[26]. La diferencia en el band-gap de los fotocatalizadores es debida a sus diferentes niveles de la banda de conducción, dando como resultado diferencia en la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores ^[26]. Polvos de semiconductores de Bi₂MNbO₇ preparados por la reacción en estado sólido y caracterizados por difracción de rayos X muestran

que sus parámetros de red decrecen con la disminución de los radios iónicos del metal (M^{3+}) [26] y han sido evaluados mostrando que son activos utilizando radiación UV-Vis. Sin embargo a pesar de que estos semiconductores absorben radiación visible, no presentan alta actividad debido a la baja área superficial que poseen [27].

Garza-Tovar L. y col. [28] lograron preparar polvos de óxidos pirocloro Bi_2MNbO_7 utilizando el método Sol-Gel. Los autores utilizaron sales de Bi^{+3} , Al^{+3} e In^{+3} , y alcóxido de Nb^{+5} como precursores moleculares. Los sólidos obtenidos fueron evaluados en la degradación fotocatalítica del azul de metileno para comparar la actividad de éstos con los preparados por la reacción en estado sólido. Los resultados muestran que el área superficial mediante el método sol-gel aumenta considerablemente respecto a los pirocloros preparados por reacción en estado sólido. También se muestra que los pirocloros preparados por sol gel presentan una actividad catalítica mayor que la que exhiben los preparados por la reacción en estado sólido.

Recientemente, en nuestro grupo de investigación (CICAT) se prepararon por sol-gel dip-coating y caracterizaron películas delgadas de Bi-M-Nb-O sobre vidrio transparente. El análisis por EDXRF mostró que lo que obtuvieron fue una mezcla de óxidos como $Bi_5Nb_3O_{15}$, $Bi_5In_2Nb_3O_{18-x}$ y Bi_2O_3/Bi_2O_{4-x} los cuales mostraron actividad en la fotodegradación de metil naranja (MeO) [9]. Además se han preparado estas mismas películas utilizando un soporte diferente de acero inoxidable AISI/SAE 304 y evaluándolas igualmente con metil naranja mostrando el siguiente rendimiento fotocatalítico: $Bi-Ga-Nb-O > Bi-Fe-Nb-O > Bi-Al-Nb-O > TiO_2 > Bi-In-Nb-O$, indicando que la fotoactividad de las películas de Bi-M-Nb-O en la degradación de metil naranja fue mayor o equivalente que las películas de TiO_2 [22]. También se han obtenido películas de Bi-In-Nb-O depositadas sobre sustratos rígidos de vidrio conductor a partir de suspensiones sol-gel y los resultados han mostrado que estas películas poseen la habilidad de responder a la acción de luz

en el rango del visible, y cuando son iluminadas sus propiedades eléctricas cambian mostrando un claro comportamiento semiconductor ^[10].

2. PARTE EXPERIMENTAL

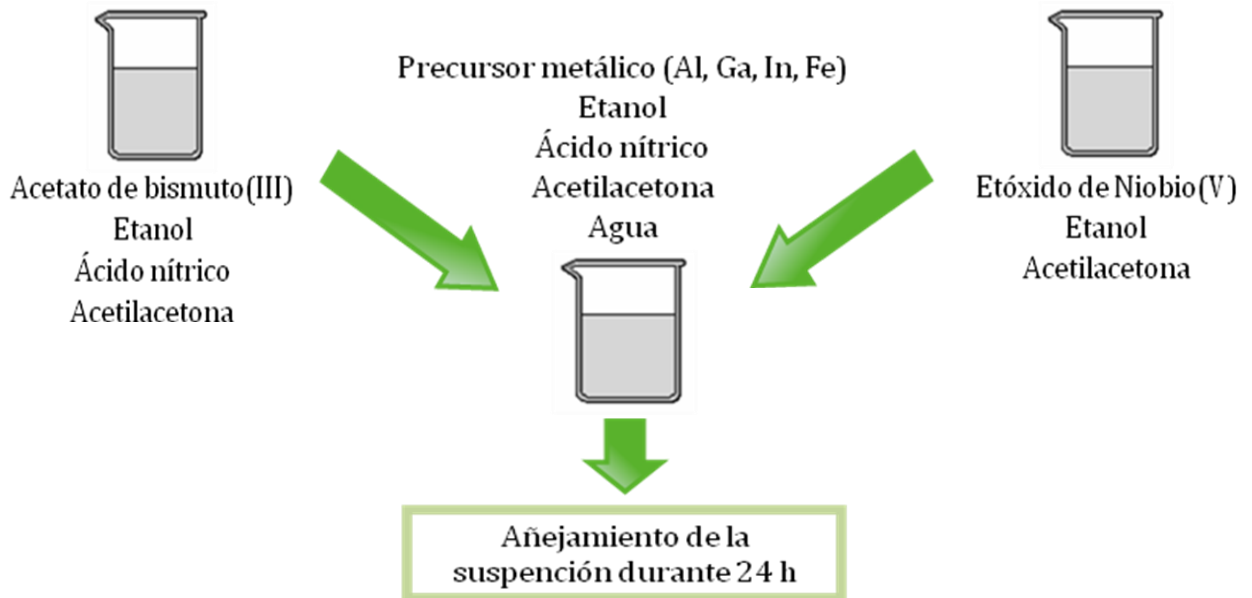
2.1 PREPARACIÓN DE LOS SOLES DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)

2.1.1 Materiales. Los siguientes reactivos se utilizaron tal y como se recibieron sin ninguna purificación:

Acetato de bismuto (III) (Aldrich 99.99%), acetilacetonato de aluminio (III) (99.999%), acetilacetonato de galio (III) (Aldrich 99.99%), acetilacetonato de indio (III) (Aldrich 99.99%), acetilacetonato de hierro (III) (Aldrich 99.9%), etóxido de niobio (V) (Aldrich 99.95%), etanol (Merck 99.9%), acetilacetonato (Aldrich 99%), HNO₃ (Carlo Erba 65%) y agua destilada (1MΩcm).

2.1.2 Preparación de los soles. Los soles de Bi-M-Nb-O (M= Al, Fe, Ga, In) se prepararon disolviendo 1.068×10^{-3} moles del correspondiente precursor metálico (M) en 5.4 ml de una solución de etanol:HNO₃:acac:agua (relación de volumen 66:1:1.5:3.6). La solución se mantuvo en agitación constante por 15 minutos. Después se añadió gota a gota a la solución anterior cantidades estequiométricas de acetato de bismuto (III) en 9.7 ml de etanol:HNO₃:acac (relación de volumen 19.5:1.7:1) y etóxido de niobio (V) en 1.1 ml de etanol:acac (relación de volumen 8.4:1). La solución resultante se mantuvo en agitación constante por 24 horas a 25°C hasta que se formó el sol.

Figura 4. Representación esquemática de la preparación de los soles de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)



Fuente: Autor

2.2 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)

Las películas semiconductoras de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) se prepararon por dip-coating sobre láminas (20 mm x 20 mm) de acero inoxidable AISI/SAE 304. Antes de realizar los recubrimientos, las láminas fueron lijadas manualmente utilizando lijas número 240, 400, 600 y 1200; posteriormente se limpiaron ultrasónicamente (Equipo Elma E 30H Elmasonic) en etanol durante 30 minutos. Las películas se hicieron depositando diferente número de capas (1, 2 y 3) utilizando una velocidad de inmersión-retiro de 8.5 cm/min. A continuación se secaron a una temperatura de 100°C por 24 horas y posteriormente se calcinaron (Mufla CARBOLITE CWF 1200) a 500°C y 700°C por 4 horas utilizando una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)

2.3.1 Microscopía Electrónica de barrido (SEM-EDS). Las micrográficas de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron con un microscopio de emisión de campo Quanta FEG 650 operado a 5, 8 y 10 kV en el modo de electrones secundarios. El análisis elemental fue realizado por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) utilizando un detector EDAX APOLO X.

2.3.2 Difracción de rayos X (XRD). Cada una de las películas fue colocada y ajustada sobre la plataforma de la cuna de Euler del difractómetro BRUKER modelo D8 DISCOVER con geometría Da Vinci bajo las siguientes condiciones: voltaje 40kV, corriente 30 mA, rendija de divergencia 1.2 mm, ángulo de incidencia 1° , muestreo 0.015° 2θ , rango de medición de $10-70^\circ$ 2θ , radiación $\text{CuK}\alpha_1$ seleccionada con filtro de níquel, detector OD – Centelleo, tipo de barrido a pasos y el tiempo de muestreo fue de 1 segundo.

2.3.3 Caracterización electroquímica de los fotoánodos. Las propiedades electroquímicas fueron evaluadas mediante las técnicas de potencial a circuito abierto, voltamperometría de barrido lineal y medidas de fotocorriente. Para la realización de estas pruebas se utilizó un potencióstato/galvanostato ZRA (GAMRY Instrument reference 600) y una celda de 3 electrodos (ANEXO A). Se empleó un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) marca GAMRY y una barra de grafito de ultra alta pureza (Alfa Aesar) como contraelectrodo. Las películas fueron utilizadas como electrodos de trabajo con una superficie activa de 15 mm x 20 mm. La parte posterior de las películas fue recubierta con esmalte. Se utilizó una solución de fenol preparada con agua desionizada con una concentración de 50 ppm y como electrolito sulfato de sodio Na_2SO_4 0.1M ajustando el pH de la solución a 11 con NaOH 0.1 M. Antes de cada prueba se

saturó el sistema con nitrógeno (N_2) durante un tiempo de 20 minutos utilizando agitación magnética.

2.4 EVALUACIÓN DE LAS PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS TIPO Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) EN LA OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL.

Para la evaluación de las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) se utilizó una celda de dos electrodos (ANEXO B) separados entre sí por una distancia aproximadamente de 1 cm; como fotoánodo se utilizó las películas sintetizadas y como cátodo se usó una lámina de acero inoxidable AISI/SAE 304 previamente lijada. Como fuente de luz visible y de suministro de voltaje se utilizó una lámpara de halogenuro metálico de 150 W Philips y una fuente de alimentación de corriente continua marca agilent U8001A respectivamente. El seguimiento de la corriente se realizó con un multímetro digital. Todas las pruebas se realizaron utilizando 120 ml de solución de fenol 50 ppm, NaCl 0.1M como electrolito, el pH fué ajustado a 11 con una solución de NaOH 0.1M y se suministro un voltaje de 1.1 V sobre un área de película de 15 mm x 20 mm. El tiempo de reacción fue de 150 min y durante toda la prueba se burbujeo oxígeno al sistema y se mantuvo con agitación magnética con el fin de evitar la desactivación del fotoánodo. Durante cada prueba se tomaron muestras de 1 ml a los 0, 30, 60, 90, 120 y 150 minutos y se agregó 4 ml de agua destilada. Las muestras se centrifugaron y el sobrenadante se filtró utilizando filtros de Nylon 0.20 μ m. El seguimiento de la reacción se realizó utilizando espectrometría UV-Vis con un equipo hp (HEWLETT PACKARD) 8453 en un rango de 200 a 300 nm. Para la cuantificación del fenol se utilizó la curva de calibración construida con patrones de 0, 25, 50, 75 y 100 ppm. Los procesos de fotólisis, fotocátalisis y electrocátalisis fueron analizados. Además, se realizó una segunda evaluación utilizando películas diferentes de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa, $T_c = 500^\circ\text{C}$, así como un estudio cinético de éstas películas. El efecto

del número de capas y la temperatura de calcinación se realizó para la película que mostró mayor actividad.

2.5 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LAS PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS.

La estabilidad al reuso de las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$ se examinó al reutilizarlas en una segunda prueba de oxidación fotoelectrocatalítica de fenol. Las películas fueron lavadas y dejadas en agua destilada por 12 horas después de su primera evaluación y posteriormente evaluadas por segunda vez. Las condiciones de las pruebas son las mismas que se mencionaron en el numeral anterior (2.4).

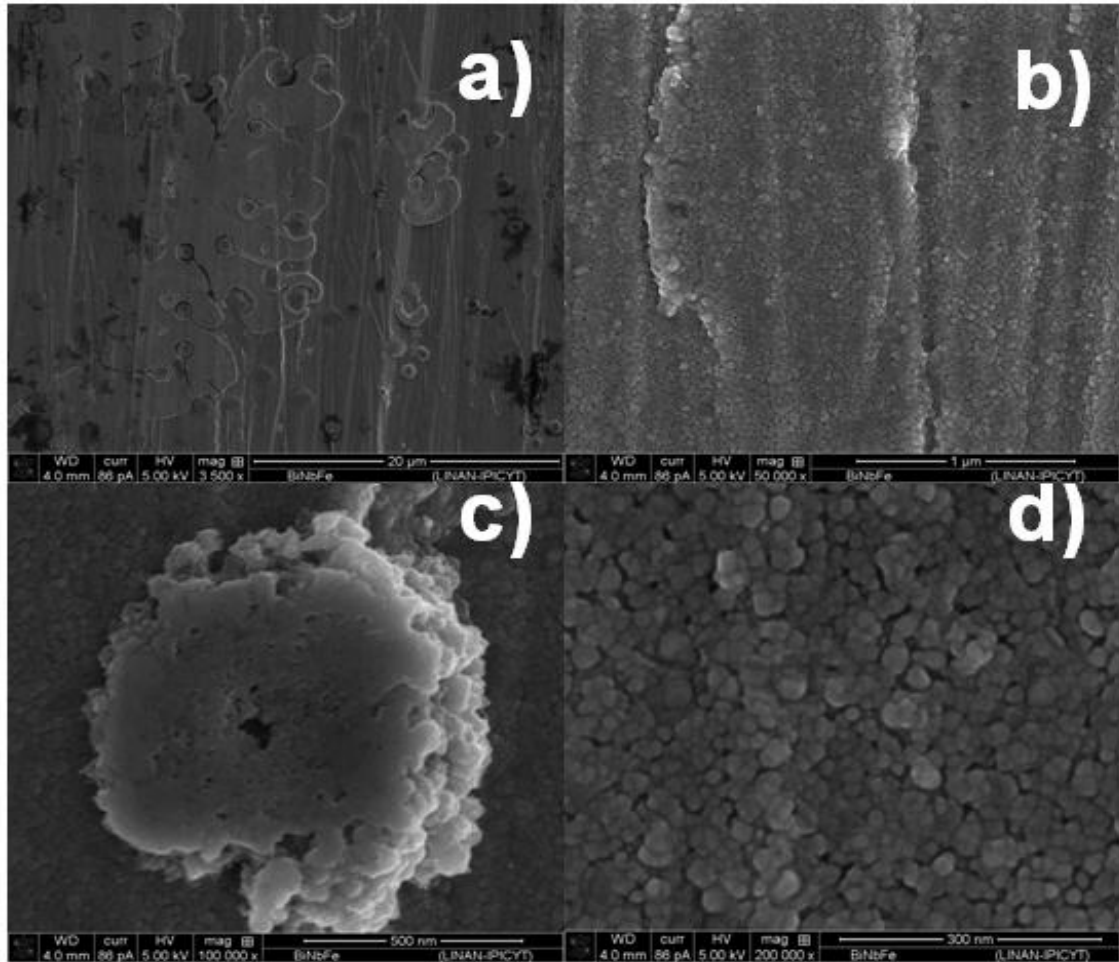
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)

3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Las micrografías obtenidas mediante esta técnica permiten la observación y caracterización superficial de las películas sintetizadas, entregando información morfológica del material analizado.

En la figura 5 se observan las micrografías SEM de una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; Tc = 500°C) sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 a diferentes aumentos.

Figura 5. Micrografías SEM de una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa, $T_c = 500\text{ }^\circ\text{C}$) sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 a diferentes aumentos: a) 3 500X, b) 50 000X, c) 100 000X, d) 200 000X.



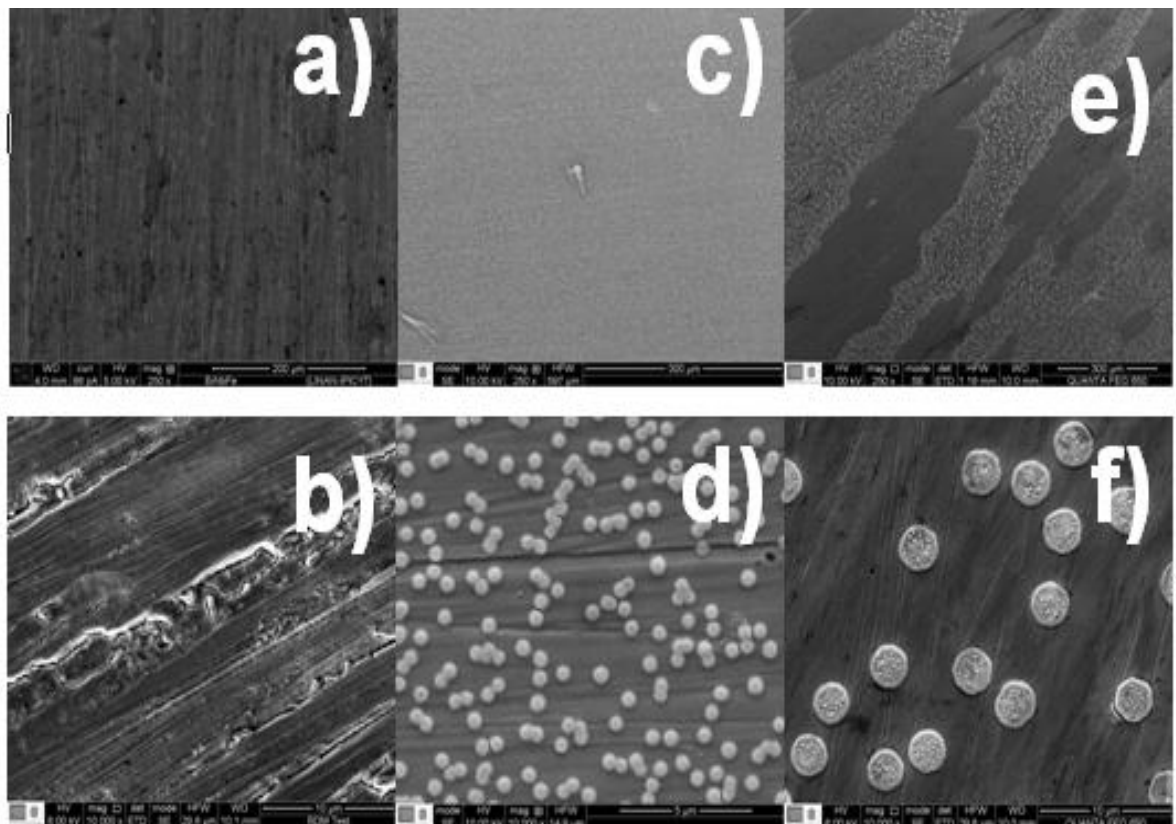
Fuente: Autor

Como se observa en la figura 5(a) la película de Bi-Fe-Nb-O muestra una superficie que no es homogénea, con diferentes formas no definidas, aglomerados circulares (Figura 5(c)) distribuidos en gran parte de la película y con líneas verticales correspondientes al tratamiento de lijado. A mayor aumento (figura 5(b,d)) se puede observar que la superficie de la película está formada por pequeñas partículas muy unidas, mostrándose que se obtuvo un buen recubrimiento del soporte por parte del material. Un comportamiento similar se

observó con las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Ga, In) de 1 capa calcinadas a 500°C. (Anexo C)

En la figura 6 se observan las micrografías SEM de películas de Bi-Fe-Nb-O sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 calcinadas a 500°C y diferente número de capas.

Figura 6. Micrografías SEM de películas de Bi-Fe-Nb-O calcinadas a 500 °C y diferente número de capas: a) 1 capa (250X), b) 1 capa (10 000X), c) 2 capas (250X), d) 2 capas (10 000X), e) 3 capas (250X), f) 3 capas (10 000X).



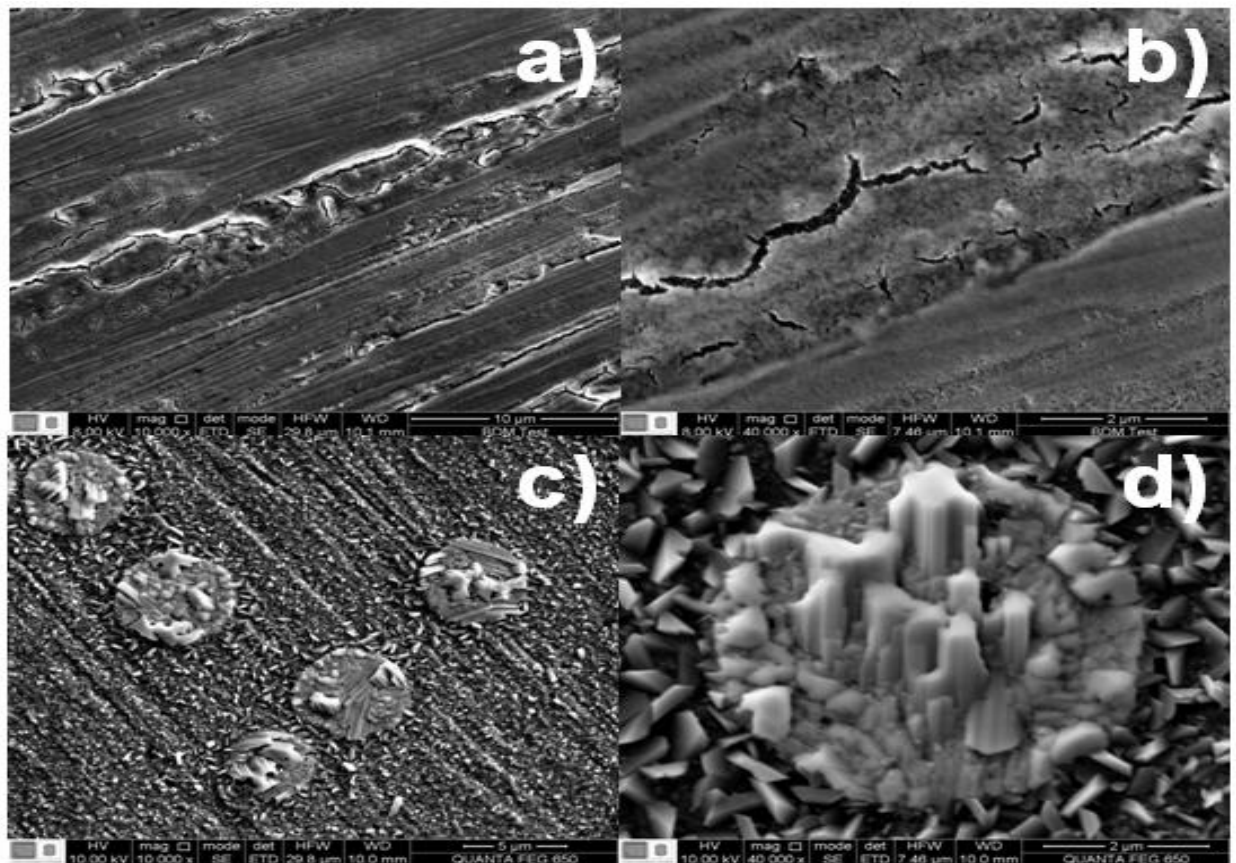
Fuente: Autor

En las figuras 6(a,c,e) se aprecia que al aumentar el número de capas de las películas de Bi-Fe-Nb-O aumenta la cantidad de material depositado, pero dicha cantidad en exceso se va aglomerando. En la figura 6(b) se puede ver una

superficie agrietada. La formación de microgrietas en la superficie puede ser una consecuencia de la contracción del revestimiento durante el tratamiento térmico. Un mayor aumento (figuras (d,f)) permite ver que al aumentar el número de capas aparecen pequeños aglomerados circulares con un tamaño aproximado de 658 nm (figura 6(d)), 3 μm (figura 6(f)) observándose un aumento de tamaño pero una disminución de los aglomerados al aumentar el número de capas.

En la figura 7 se observan las micrografías SEM de películas de Bi-Fe-Nb-O (1 capa) calcinadas a diferentes temperaturas.

Figura 7. Micrografías SEM de películas de Bi-Fe-Nb-O (1 capa) calcinadas a diferentes temperaturas: a) 500 °C (10 000X), b) 500 °C (40 000X), c) 700 °C (10 000X), d) 700 °C (40 000X).



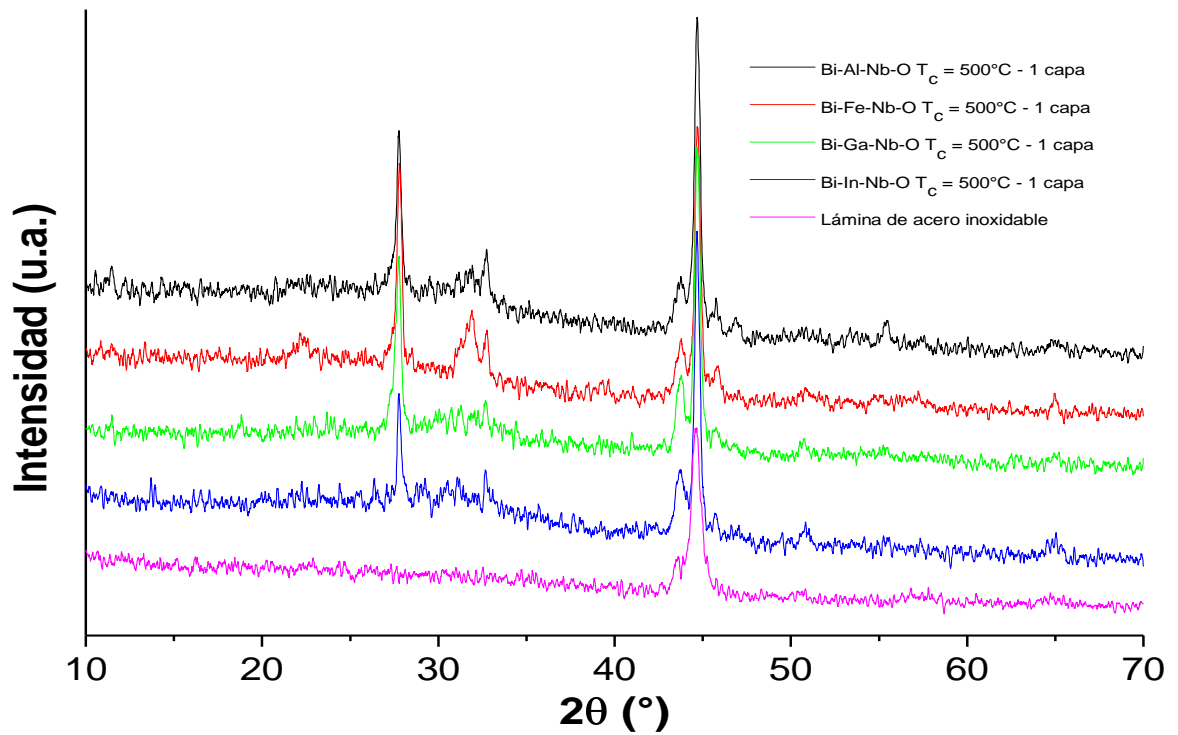
Fuente: Autor

Las figuras 7(a,b) correspondientes a una película de Bi-Fe-Nb-O (1capa) calcinada a 500°C muestran que la superficie del recubrimiento es rugosa y agrietada observándose también un buen recubrimiento por parte del material, mientras que en las figuras 7(c,d) correspondientes a una película de Bi-Fe-Nb-O (1capa) calcinada a 700°C se observan pequeños aglomerados con un tamaño aproximado 6 μm y a sus alrededores pequeñas estructuras distribuidas uniformemente. Un comportamiento similar se observó para las demás películas (ANEXO C).

El análisis de composición porcentual elemental (EDS) (ANEXO D) mostró para las películas de 1 capa, calcinadas a 500°C la presencia de bismuto (Bi), aluminio (Al), hierro (Fe) y niobio (Nb) en el área de la película que ha sido analizada. Para las películas de indio (In) y galio (Ga) se evidenció la presencia de Bismuto (Bi) y el metal (M) pero no la de niobio (Nb). Hay que considerar que los porcentajes proporcionados por el EDS, son cualitativos y dependen de la distribución de los elementos en la muestra, su uniformidad y homogeneidad, por lo que no se pueden tomar como resultados generales, si sólo se está observando una porción de la superficie. Para el caso de la película de Bi-Fe-Nb-O de 1capa calcinada a 700°C el resultado de EDS mostró que en los pequeños aglomerados se tiene la presencia de bismuto (Bi), hierro (Fe) y Niobio (Nb) mientras que en las pequeñas estructuras de sus alrededores el resultado arrojó la presencia de Bismuto (Bi) y hierro (Fe) probablemente formando óxidos.

3.1.2 Difracción de rayos X (XRD). La figura 8 muestra los perfiles de difracción de rayos X (XRD) de las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 (1capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) y de una lámina de acero calcinada a 500°C utilizada como blanco.

Figura 8. Superposición de los perfiles de difracción de las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa, calcinadas a 500°C por haz rasante.



Fuente: Autor

Las reflexiones presentes a 43.6° , 44.6° y 50.8° corresponden al soporte de acero inoxidable ^[22]. Las demás reflexiones mostradas en los perfiles de difracción para cada una de las películas fueron analizadas comparando cada uno de los perfiles observados con los perfiles mostrados en la base de datos PDF-2 del centro internacional de datos de difracción (International Center for Diffraction data - ICDD) (ANEXO E). Las fases cristalinas encontradas para cada uno de los perfiles se muestran en la tabla 1:

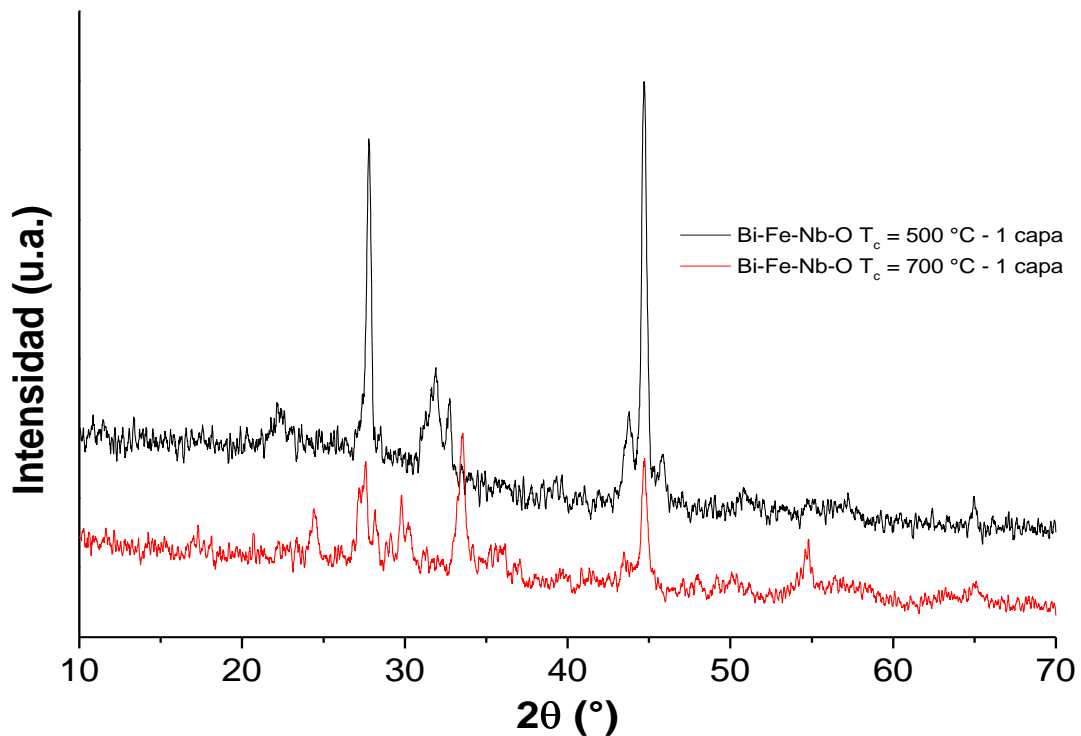
Tabla 1. Fases cristalinas presentes en las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)

Perfil de difracción	Fases cristalinas	N° PDF
Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$)	Bi_2O_3	000-27-0050
	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	000-78-1543
	BiFeO_3	000-86-1543
Bi-Al-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$)	Bi_2O_3	000-76-0147
	Al_2O_3	000-78-1543
		000-34-0493
Bi-Ga-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$)	Bi_2O_3	000-76-0147
Bi-In-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$)	Bi_2O_3	000-76-0147

Fuente: Autor

La figura 9 muestra los perfiles de difracción de rayos X (XRD) de las películas de Bi-Fe-Nb-O sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 (1 capa; $T_c = 500\text{-}700^\circ\text{C}$)

Figura 9. Superposición de los perfiles de difracción de las películas de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500\text{-}700^\circ\text{C}$) por haz rasante.



Fuente: Autor

Como puede verse en la figura 9 aparte de las reflexiones del soporte de acero inoxidable, la película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 700^\circ\text{C}$) presenta otras reflexiones diferentes comparada con la película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) debido al tratamiento térmico. Comparando el perfil de difracción de rayos X de la película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 700^\circ\text{C}$) con los perfiles encontrados en la base de datos PDF-2 de la ICDD (ANEXO E) se encontraron las siguientes fases cristalinas:

Tabla 2. Fases cristalinas presentes en la película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 700^\circ\text{C}$)

Perfil de difracción	Fases cristalinas	N° PDF
Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 700^\circ\text{C}$)	Fe_2O_3	000-84-0311
	Bi_2O_3	000-14-0699

Fuente: Autor

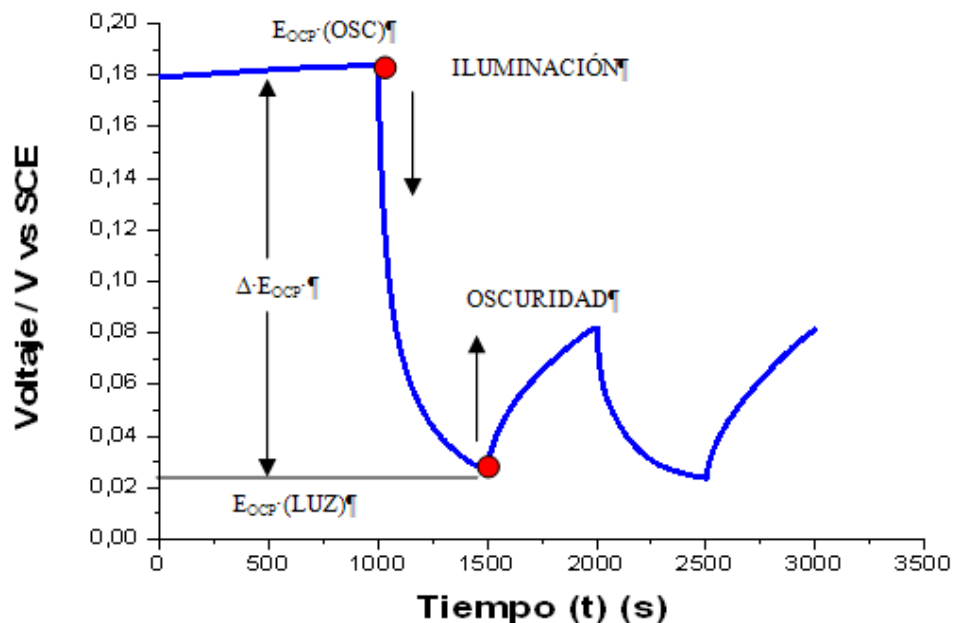
Se debe tener en cuenta que en los perfiles de difracción de rayos X algunas reflexiones no fueron asignadas por no encontrarse las fases correspondientes en la base de datos.

3.1.3 Caracterización electroquímica de los fotoánodos

3.1.3.1 Determinación de la fotoactividad de las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) mediante medidas de potencial a circuito abierto (OCP): El potencial de circuito abierto (OCP) es una medida sin flujo neto de corriente a través del circuito externo de la celda electroquímica. De esta manera el OCP es una medida efectiva y sensible para registrar los fenómenos espontáneos que ocurren a corriente cero ^[29] cuando el sistema se encuentra en oscuridad y sometido a iluminación.

La figura 10 muestra la evolución del OCP para una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) en condiciones de oscuridad e iluminación.

Figura 10. Evolución del OCP entre 0 y 3000 segundos para una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) usando una solución de fenol de 50 ppm y Na_2SO_4 0.1 M a $\text{pH} = 11$.



Fuente: Autor

Cuando se ilumina la película (fotoánodo) de Bi-Fe-Nb-O se generan pares electrón (e^-) – hueco (h^+) dentro del material que dan lugar a reacciones de oxidación reducción en la interfase semiconductor/solución, modificando los valores del OCP. Este valor se torna menos positivo como consecuencia de la acumulación de electrones en la banda de conducción del semiconductor mostrando un comportamiento característico de los semiconductores tipo n. Después se observa que el valor de E_{ocp} tiende a permanecer constante antes de dejar de iluminar el fotoánodo como consecuencia de que se establece un equilibrio entre la generación y recombinación del par electrón-hueco. Cuando la luz es apagada los electrones se recombinan causando una variación del E_{ocp} de

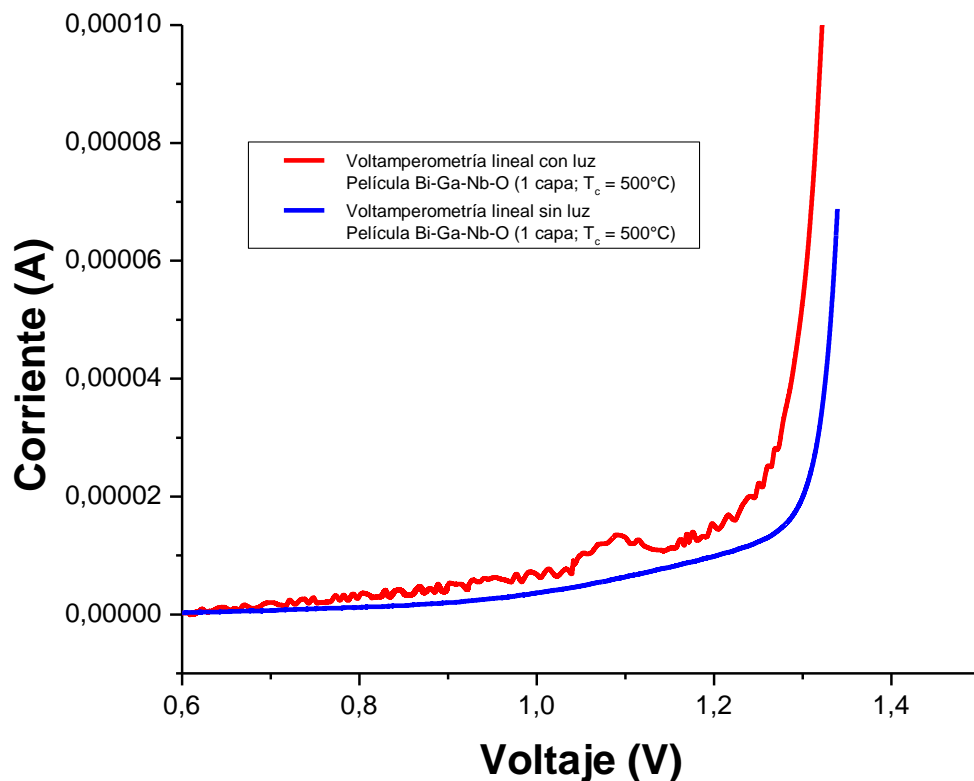
forma asintótica hacia valores de potencial más positivos hasta que finalmente se vuelve a establecer un equilibrio en la oscuridad. Un comportamiento similar se observó para las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Ga, In) (ANEXO F).

En la evolución del OCP durante el tiempo de iluminación y de oscuridad, para las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) (ANEXO F) es posible asignar una fotorespuesta asociada a la presencia de un delta de potencial (ΔE_{OCP}) entre el valor de OCP en la oscuridad (E_{OCPOSC}) y el valor del OCP en presencia de luz (E_{OCPLUZ}). Según las variaciones en las medidas con luz y sin luz, se estima un delta de potencial entre 0.08 y 0.23 V vs SCE para los diferentes fotoánodos trabajados.

Durante las mediciones se observó la caída rápida del OCP hacia potenciales más bajos inmediatamente el sistema se iluminó. Cuando el sistema entró en oscuridad se observó una respuesta retardada de los semiconductores en la recuperación del potencial debido a la presencia de una gran concentración de especies superficiales en las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In), que se comportan como trampa de electrones generando respuestas adversas e intensas en cortos períodos de tiempo.

3.1.3.2 Voltamperometría de barrido lineal: La figura 11 muestra el voltamperograma obtenido con una película de Bi-Ga-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) utilizando una solución de 50 ppm de fenol y 0.1 M de Na_2SO_4 a pH = 11.

Figura 11. Voltamperograma de barrido lineal obtenido para una película de Bi-Ga-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) bajo iluminación y oscuridad utilizando una solución de 50 ppm de fenol, 0.1 M de Na_2SO_4 , pH = 11 a 10 mV/s.



Fuente: Autor

En la figura 11 se observan los valores de corriente con luz y sin luz en el electrodo de trabajo mientras se hace un barrido lineal del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia (SCE).

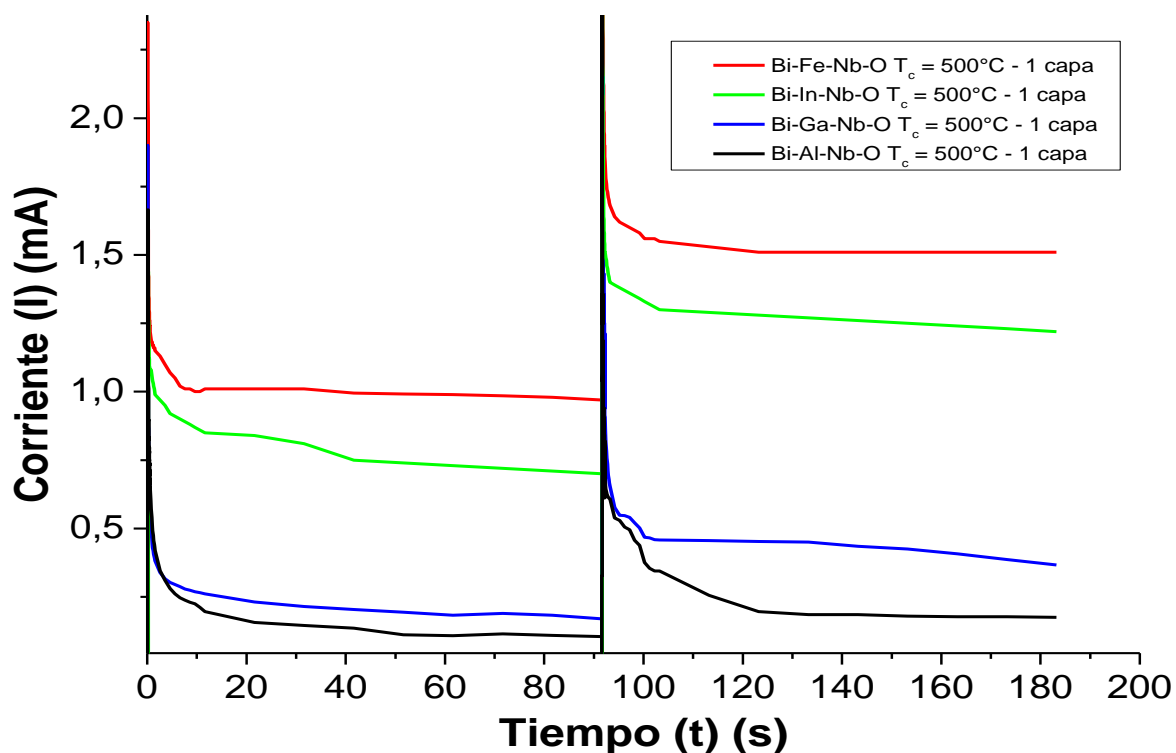
El barrido se inició desde el potencial a circuito abierto de la película, utilizando una velocidad de 10 mV/s, observándose un aumento de corriente en la señal en potenciales cercanos a 1.1 V vs SCE en los cuales el fenol comienza a oxidarse. A potenciales más positivos la corriente comienza a disminuir debido a que el

proceso de oxidación se encuentra limitado por difusión, es decir, el electrodo no presenta suficiente área efectiva para soportar el número de moléculas de fenol por segundo que llegan a su superficie. Después se observa un rápido aumento en la corriente originado por la evolución del medio.

Para estudiar la incidencia de la luz sobre el poder de oxidación de la película se realizaron voltamperometrías lineales con y sin iluminación. Estas mediciones mostraron un aumento en la señal de oxidación del fenol durante la iluminación con respecto a la señal de oxidación del fenol obtenida en la oscuridad, evidenciando la contribución de la luz en el proceso de oxidación. Un comportamiento similar se observó en las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$ (ANEXO G).

3.1.3.3 Medidas de fotocorriente: En la Figura 12 se presentan las medidas de fotocorriente para las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) preparadas con 1 capa y calcinadas a 500°C . Ésta prueba fue realizada aplicando un potencial constante de +800 mV (vs. SCE) durante un tiempo total de 180 s, registrando siempre los valores de corriente. Inicialmente, el potencial fue aplicado en oscuridad y transcurridos 90 s la película fue iluminada. Al iluminar las películas se genera el par electrón-hueco (e^-h^+) donde los electrones quedan ubicados en la banda de conducción mientras que los huecos permanecen en la banda de valencia. Los electrones fotogenerados son transportados hacia el contraelectrodo generando un aumento en la corriente conocido como fotocorriente que luego decae hasta un valor constante. Por lo tanto, una mayor fotocorriente está relacionada con una mayor respuesta del material a la luz.

Figura 12. Medidas de fotocorriente a potencial constante de +800 mV (vs. SCE) para las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) usando una solución de fenol de 50 ppm y Na_2SO_4 0.1 M a pH = 11.



Fuente: Autor

La tabla 3 presenta los valores de fotocorriente para cada una de las películas caracterizadas.

Tabla 3. Resultados de fotocorriente obtenida para cada una de las películas.

Película	Valor de fotocorriente (mA)
Bi-Al-Nb-O	0,0781
Bi-Fe-Nb-O	0,537
Bi-Ga-Nb-O	0,203
Bi-In-Nb-O	0,517

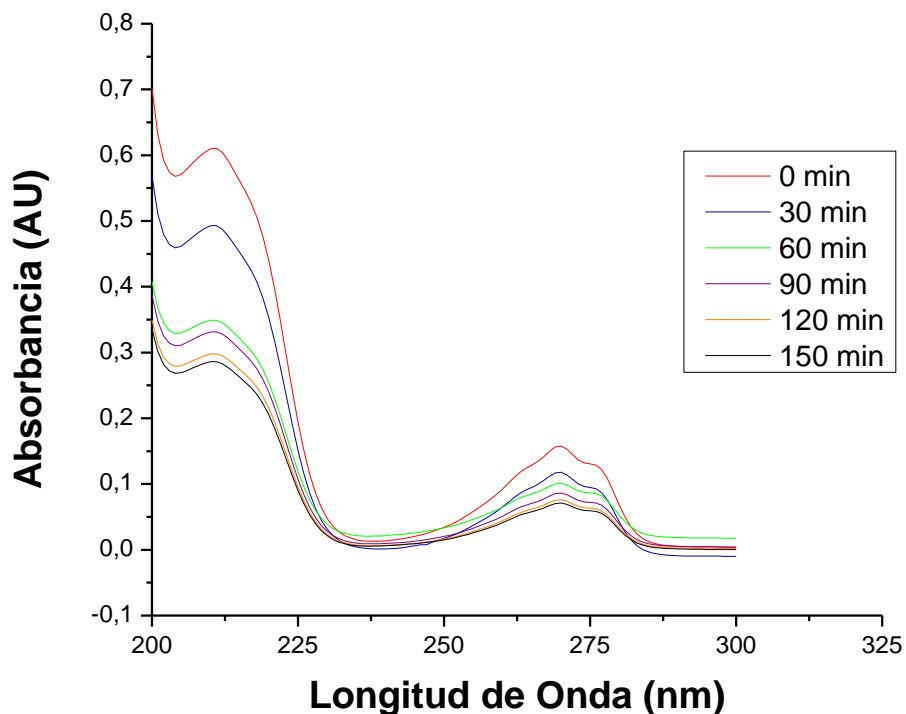
Fuente: Autor

Todas las películas mostraron respuesta a la luz aplicada, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en las medidas de OCP. La película que contiene hierro (Fe) fue la que mostró una mayor fotorespuesta.

3.2 ANÁLISIS DE LA ACTIVIDAD FOTOELECTROCATALÍTICA DE LAS PELÍCULAS DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) EN LA OXIDACIÓN DE FENOL.

La figura 13 muestra el seguimiento de la reacción de oxidación de fenol utilizando una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) como fotoánodo. Resultados similares se obtuvieron para las demás películas evaluadas.

Figura 13. Espectro UV-Vis del fenol remanente en la solución en función del tiempo de reacción fotoelectrocatalítica usando una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$).

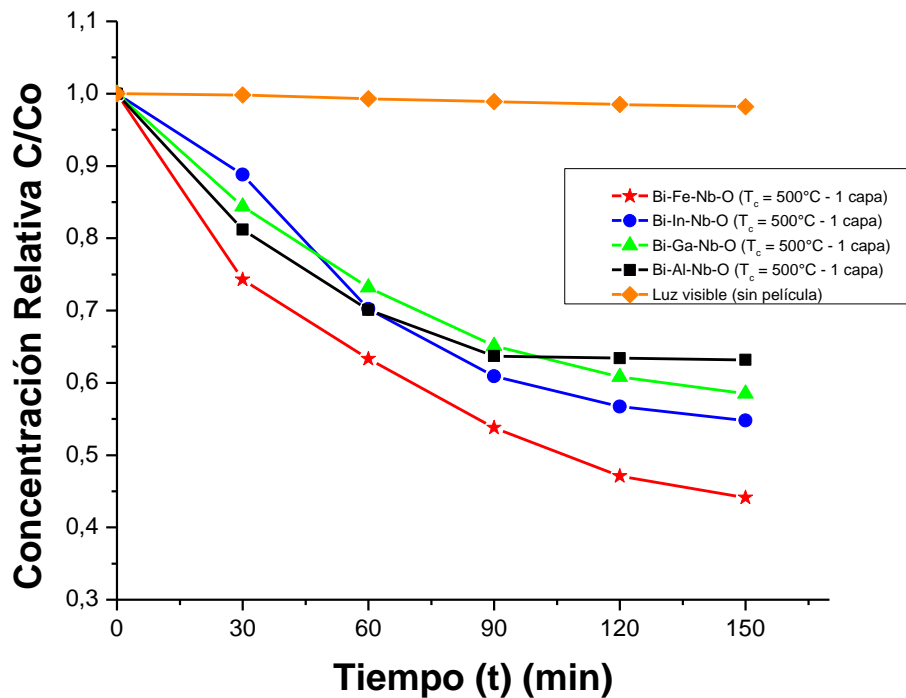


Fuente: Autor

En la figura 13 se puede observar que cuando transcurre el tiempo de reacción la absorbancia de la banda a 270 nm correspondiente al fenol va disminuyendo. La concentración de fenol se calculó a partir de la ecuación de la curva de calibración (ANEXO H) para los tiempos en los cuales se tomaron las muestras durante la reacción.

La figura 14 muestra la disminución de la concentración de fenol a medida que transcurre el tiempo de reacción obtenida durante la evaluación con luz visible, utilizando como fotoánodos películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$

Figura 14. Degradación de fenol en el tiempo de una solución 50 ppm de fenol, NaCl 0.1 M usando películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 ($T_c = 500^\circ\text{C}$; 1 capa) con luz visible.



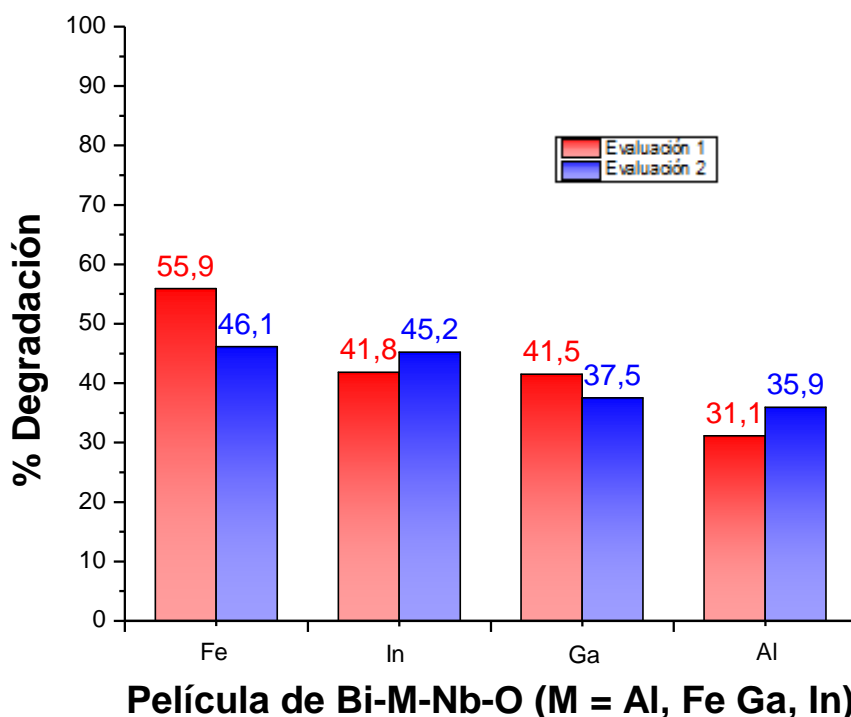
Fuente: Autor

Las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) mostraron la siguiente actividad fotoelectrocatalítica: Bi-Fe-Nb-O > Bi-In-Nb-O > Bi-Ga-Nb-O > Bi-Al-Nb-O >> fotólisis.

Las películas de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) y Bi-In-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) mostraron una mejor actividad en comparación con las películas de Bi-Ga-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) y Bi-Al-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$), éste comportamiento puede atribuirse en parte a que sus valores de fotocorriente son más altos. Esto quiere decir que una vez iluminado el material se tiene un mayor número de electrones en sus bandas de conducción que son llevados a través del circuito externo al contraelectrodo (lámina de acero inoxidable) evitando así la recombinación de los pares electrón-hueco y favoreciendo la reacción de oxidación de fenol en el sistema fotoelectrocatalítico.

Para observar el comportamiento de las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$ en la degradación de fenol se realizó una segunda evaluación utilizando películas diferentes bajo las mismas condiciones de reacción. La figura 15 muestra los porcentajes de fenol degradado durante las evaluaciones 1 y 2 usando películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$.

Figura 15. Porcentajes de fenol degradado durante las evaluaciones (1 y 2) usando como fotoánodos películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$.



Fuente: Autor

En la figura 15 se puede observar que la película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) mostró los mayores porcentajes de degradación de fenol en comparación con las demás películas. También se observa una ligera variación en los porcentajes de fenol degradado para cada una de las películas utilizadas en las dos evaluaciones. Esto puede ser atribuido a que las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$ no presentan un recubrimiento homogéneo.

Los porcentajes de degradación de fenol no fueron superiores al 56%, lo cual puede atribuirse a la formación de un precipitado naranja oscuro a medida que transcurre el tiempo de la reacción fotoelectrocatalítica. El precipitado se adhiere a la superficie de la película originando su desactivación y afectando la fotoactividad

de la película (ANEXO I). Esto lleva a pensar que probablemente la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol sucede preferentemente por vía directa mediante la polimerización de fenol.

Tomando como referencia los porcentajes de degradación de fenol más altos de las evaluaciones 1 y 2 para cada una de las películas, se estimó la cinética seguida en cada caso.

Las constantes de velocidad aparente (k_{app}) y tiempos de vida media ($t_{1/2}$) fueron calculados suponiendo que las reacciones fotoelectrocatalíticas llevadas a cabo siguieron una cinética de pseudo primer orden. De esta manera se puede representar la velocidad de la reacción y tiempo de vida media mediante las siguientes ecuaciones:

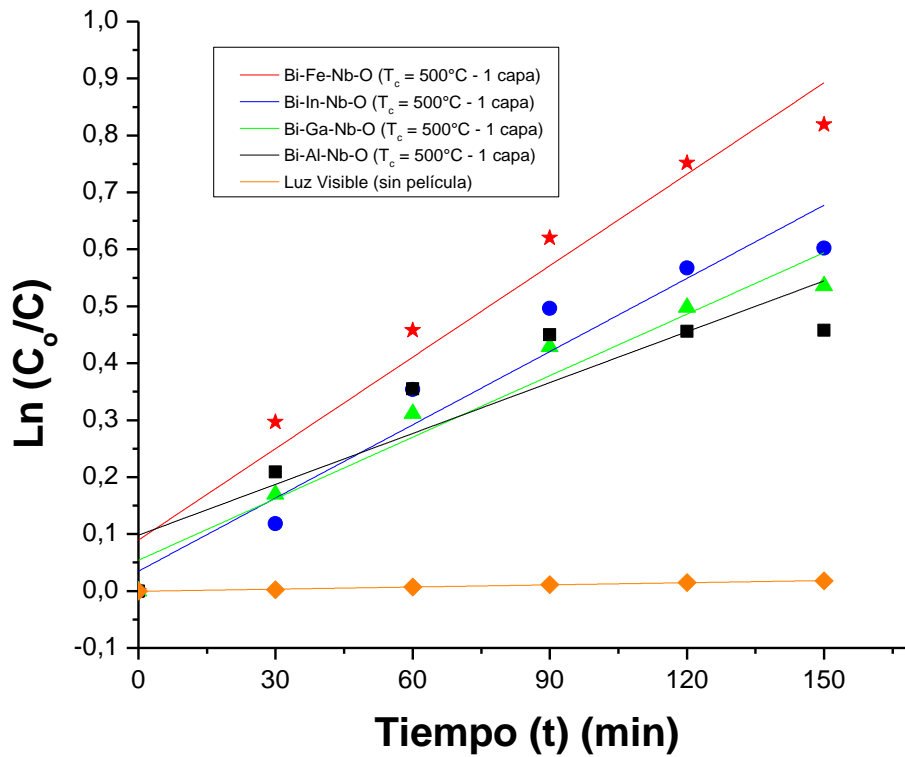
$$\text{Ln}\left(\frac{C_o}{C}\right) = k_{app}t \quad [1]$$

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}2}{k_{app}} \quad [2]$$

En donde C_o es la concentración inicial de fenol, C es la concentración de fenol en un tiempo determinado y k_{app} es la constante de velocidad aparente.

La gráfica de $\text{Ln}(C_o/C)$ vs t mostrada en la figura 16 representa una línea recta, donde k_{app} es la pendiente de la regresión lineal.

Figura 16. Transformación lineal de la concentración relativa de fenol vs tiempo para las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$.



Fuente: Autor

Los valores correspondientes a los parámetros cinéticos (k_{app} , $t_{1/2}$) para cada una de las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$ se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4. Constantes de velocidad aparente (k_{app}), tiempos de vida media ($t_{1/2}$) y coeficientes de correlación para las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$.

Película	k_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Bi-Fe-Nb-O	5.35×10^{-3}	129.6	0.9454
Bi-In-Nb-O	4.28×10^{-3}	161.9	0.9234
Bi-Ga-Nb-O	3.60×10^{-3}	192.5	0.9369
Bi-Al-Nb-O	2.98×10^{-3}	232.6	0.7742
Fotólisis	1.25×10^{-4}	5545.2	0.9932

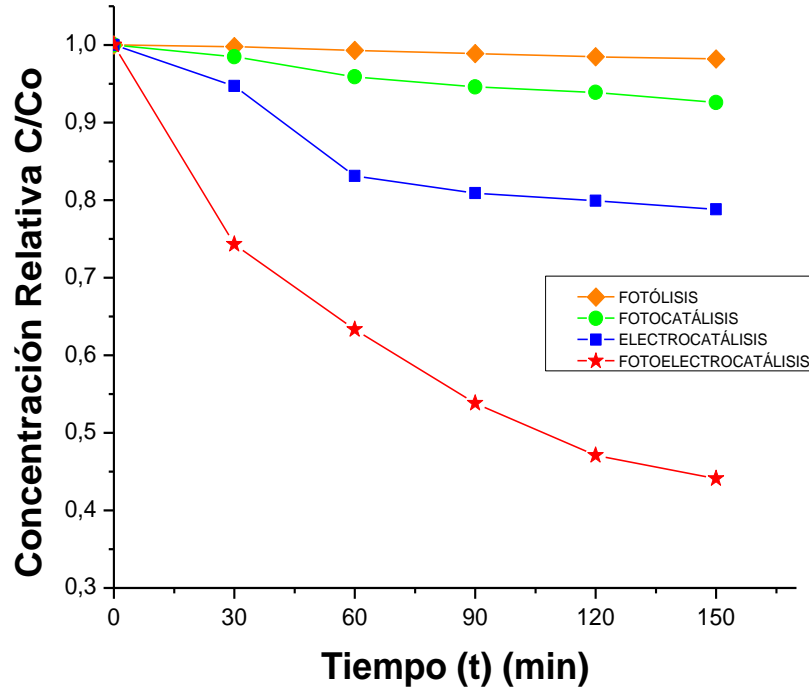
Fuente: Autor

La película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) mostró la mayor k_{app} y por lo tanto el más bajo $t_{1/2}$ indicando una mayor actividad fotoelectrocatalítica con respecto a las demás películas.

Como la película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) presentó la mayor actividad en comparación con las demás películas, ésta se escogió para comparar los procesos de fotólisis (aplicación de luz visible a la solución de fenol), fotocátalisis (uso de película y luz visible), electrocátalisis (uso de película y voltaje) y fotoelectrocátalisis (uso de película, luz visible y voltaje) así como también el efecto del número de capas (1, 2, 3) y de la temperatura de calcinación (500°C y 700°C)

En la figura 17 se muestra una comparación entre los procesos de fotólisis, fotocátalisis, electrocátalisis y fotoelectrocátalisis realizados bajo las mismas condiciones de reacción usando una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) como fotoánodo.

Figura 17. Degradación de fenol en el tiempo para los procesos de fotólisis, fotocatalisis, electrocatalisis y fotoelectrocatalisis utilizando como fotoánodo una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$)

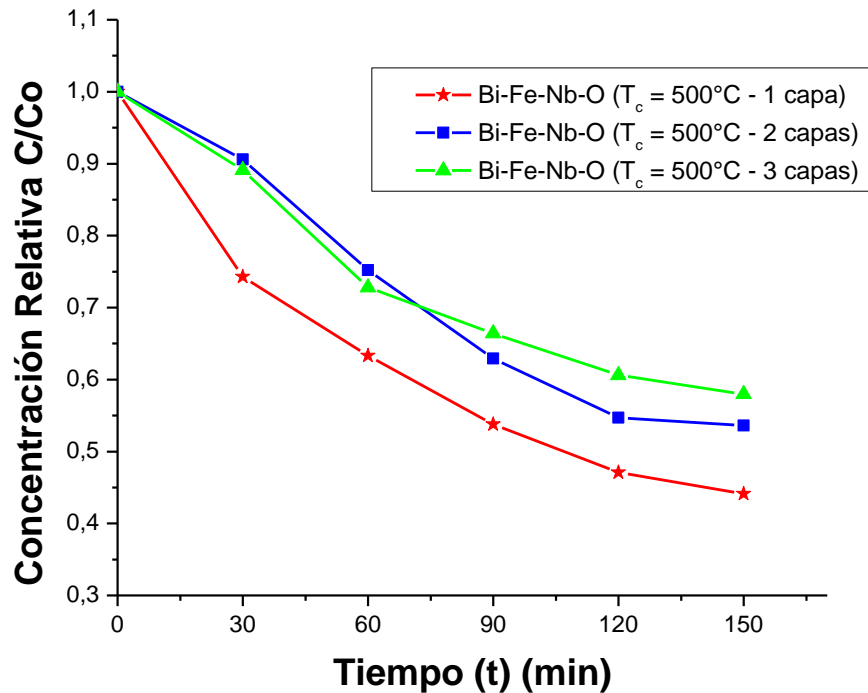


Fuente: Autor

En la figura 17 se observa la baja eficiencia en el proceso de fotólisis, pero un incremento en la degradación de fenol durante el proceso fotocatalítico, sin embargo la eficiencia de este proceso es también baja debido a la recombinación del par electrón-hueco. El proceso electrocatalítico fue más eficiente que el fotocatalítico. Durante el proceso fotoelectrocatalítico se inhibe la recombinación del par electrón-hueco y como resultado éste proceso presentó el mayor incremento en la degradación de fenol.

La figura 18 muestra la degradación de fenol en el tiempo usando películas de Bi-Fe-Nb-O calcinadas a 500°C con diferente número de capas (1, 2 y 3).

Figura 18. Degradación de fenol en el tiempo usando películas de Bi-Fe-Nb-O ($T_c = 500^\circ\text{C}$) sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 con diferente número de capas (1, 2 y 3)

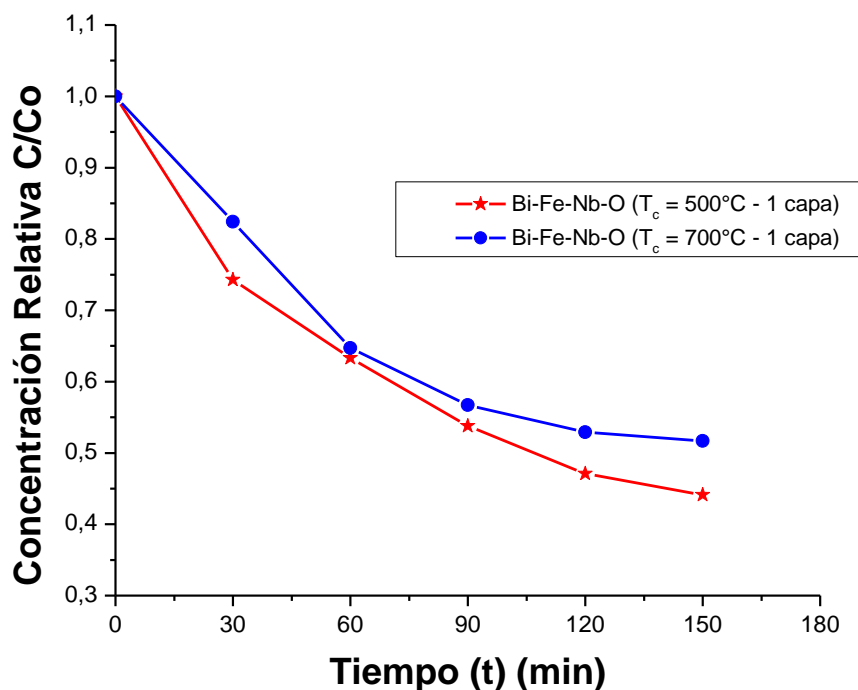


Fuente: Autor

En la figura 18 se puede observar como disminuye la degradación de fenol al aumentar el número de capas de 1 a 3. Las películas de Bi-Fe-Nb-O ($T_c = 500^\circ\text{C}$) sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 con diferente número de capas (1, 2, 3) presentan marcadas diferencias morfológicas (ver figura 6). Los resultados de la actividad fotoelectrocatalítica en la degradación de fenol con las películas que presentaron una deposición de morfología homogénea fueron mejores con respecto a las películas de 2 y 3 capas con formación de aglomerados circulares.

La figura 19 muestra la degradación de fenol en el tiempo usando películas de Bi-Fe-Nb-O (1 capa) a diferentes temperaturas de calcinación.

Figura 19. Degradación de fenol en el tiempo usando películas de Bi-Fe-Nb-O sobre acero inoxidable AISI/SAE 304 a diferentes temperaturas de calcinación ($T_c = 500-700^\circ\text{C}$, 1 capa)



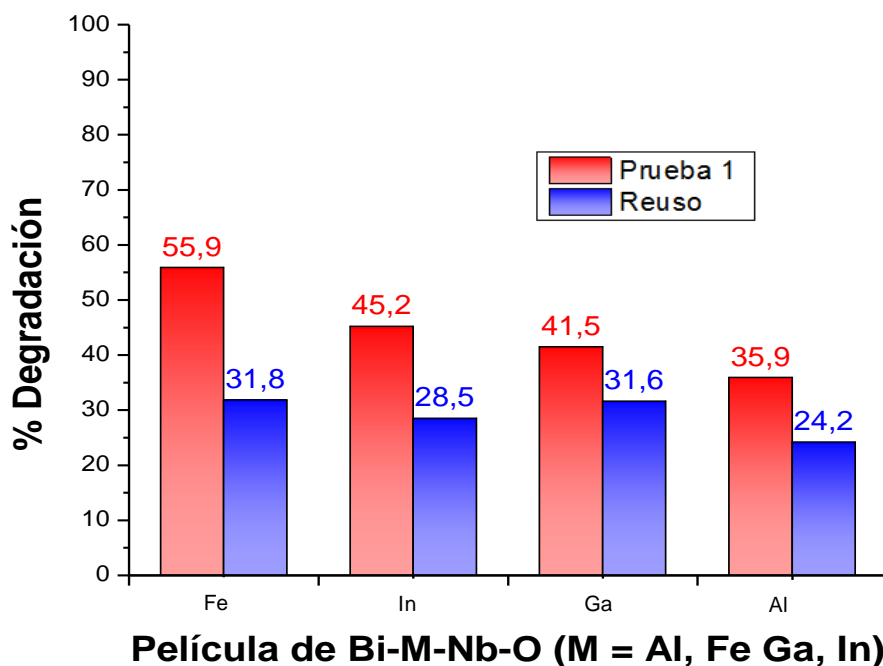
Fuente: Autor

En la figura 19 se puede observar que la película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa) calcinada a 500°C presentó una mayor actividad en la degradación de fenol que la película calcinada a 700°C . Esto puede ser debido a la diferente morfología presentada por las películas calcinadas a 500°C y 700°C mostrada en la figura 7. Las películas de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) mostraron una buena cantidad de material depositado de morfología homogénea en la superficie del soporte mientras que en las películas de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 700^\circ\text{C}$) la mayor parte del material depositado se concentró en pequeños aglomerados circulares.

3.3 ANÁLISIS DE LA ESTABILIDAD DE LAS PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)

La figura 20 muestra una comparación entre los porcentajes de fenol degradado utilizando películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$ con los porcentajes de fenol degradado reutilizando estas mismas películas en una segunda prueba fotoelectrocatalítica bajo las mismas condiciones de reacción.

Figura 20. Comparación entre los porcentajes de fenol degradado utilizando películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$ con los porcentajes de fenol degradado reutilizando estas mismas películas después de haber sido evaluadas.



Fuente: Autor

En la figura 20 se puede observar que al utilizar la misma película de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) en una segunda prueba fotoelectrocatalítica bajo las mismas

condiciones de reacción, la actividad de las películas disminuye notablemente dando como resultado bajos porcentajes en la degradación de fenol. Esto es debido a la formación de un precipitado durante la primera evaluación que se adhiere a la película e inhibe su actividad al reutilizarla en una segunda prueba (ANEXO I). Este precipitado afecta la absorción de luz de las películas semiconductoras inhibiendo la formación del par electrón-hueco y afectando de esta manera la oxidación de fenol en el fotoánodo. Por lo tanto se puede decir que las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$ no presentan una buena estabilidad al reutilizarlas.

CONCLUSIONES

Las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) tienen propiedades eléctricas propias de materiales semiconductores.

La fotoelectrólisis con luz visible de soluciones acuosas contaminadas con fenol demostró que las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) tienen actividad fotoelectrocatalítica.

Los procesos fotoelectrocatalíticos son más eficientes que los procesos de fotocatalisis y electrocatalisis durante la degradación de fenol con películas de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$)

Las películas de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) con morfología homogénea se constituyen en los materiales más promisorios para llevar a cabo la degradación fotoelectrocatalítica de fenol.

Las películas de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) pierden actividad fotoelectrocatalítica después del primer uso debido a la deposición del precipitado formado durante la reacción de oxidación de fenol

La actividad fotoelectrocatalítica de la película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) en la degradación de fenol fue mayor comparada con las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$.

RECOMENDACIONES

Mejorar el método de preparación de las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In), la velocidad de inmersión-retiro en el equipo de dip-coating, el número y tiempo de secado entre capas, el tiempo y velocidad de calcinación para obtener películas más homogéneas.

Estudiar las variables de diseño de la celda fotoelectrocatalítica, para que el proceso de oxidación de fenol sea más eficiente.

Estudiar con mayor detalle las condiciones de reacción fotoelectrocatalítica como concentración del electrolito, concentración de fenol, pH, volumen de la solución, distancia entre los electrodos, tiempo de reacción y cátodo utilizado para optimizar el proceso empleando una celda fotoelectrocatalítica.

Estudiar diferentes sustratos para mejorar la conducción de corriente

REFERENCIAS BIBLIOGRAFIA

- [1] ROSALES, J.; Materiales para fotocátalisis y electrofotocátalisis. Facultad de ciencias Químicas. Universidad Veracruzana.
<http://cdigital.uv.mx/bitstream/123456789/29542/1/RosalesGarcia.pdf> (15 de junio de 2012).
- [2] MONLLOR, D.; GÓMEZ, R. A photoelectrochemical and spectroscopic study of phenol and catechol oxidation on titanium dioxide nanoporous electrodes. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4661-4668.
- [3] GARCÍA, F.; SANTOS A. Oxidación Catalítica de Compuestos Fenólicos en Aguas Residuales. Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid. <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-269.pdf> (20 de Junio de 2012).
- [4] WANG, Y.; GU, B.; XU, W. Electro-catalytic degradation of phenol on several metal-oxide anodes. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1159-1164.
- [5] AHMED, S.; RASUL, M.G.; MARTENS, W.; BROWN, R.; HASHIB, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination* 261 (2010) 3-18.
- [6] NEMEROW, N.; DASGUPTA, A. Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos. Ediciones Díaz Santos S.A., 1998. Pág. 4.

- [7] DÍAZ, A.; RINCÓN, N.; MARÍN, J.C.; FERNÁNDEZ, N. Degradación de fenoles totales mediante reactores SBR en aguas de producción petroleras. Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Universidad del Zulia. <http://www.bvsde.paho.org/bvsAIDIS/PuertoRico29/diazve.pdf> (12 de Agosto de 2012).
- [8] LÓPEZ, G.; VARGAS, A.; GUTIÉRREZ, M.; RAMÍREZ, R.; DURÁN, A. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. Revista Internacional de Contaminación Ambiental 27 (1) 75-84, 2011.
- [9] ROPERO, J.L.; ROSAS, K.; PEDRAZA, J.A.; LAVERDE, D.A.; PEDRAZA, J.E.; NIÑO, M.E. Photophysical and photocatalytic properties of Bi₂MNbO₇ (M = Al, In, Ga, Fe) thin films prepared by dip-coating. Materials Science and Engineering B 174 (2010) 196-199.
- [10] SANDOVAL, J.; ROPERO, J.L.; BAUTISTA, J.; ORTIZ, C.; VERA, E.; PEDRAZA, J. Obtención y caracterización de películas de Bi₂InNbO₇ depositadas sobre sustratos rígidos de vidrio conductor a partir de suspensiones sol-gel. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; S1 (3): 1057-1061.
- [11] TEXEIRA, Z.; OTUBO, L.; FIGUEREDO, R.; ALVES, O. Preparation and characterization of powders and thin films of Bi₂AlNbO₇ and Bi₂InNbO₇ pyrochlore oxides. Materials Chemistry and Physics 124 (2010) 552-557.
- [12] HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. Catalysis Today 24 (1995) 157-164.

- [13] LINSEBIGLER, A.; LU, G.; YATES, J. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* 95 (1995) 735-758.
- [14] HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.
- [15] BILMES, S.; CANDAL, R.; ARANCIBIA, A.; LOEB, B.; RODRÍGUEZ, J. Fotocatálisis asistida por potencial. Capítulo 8. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/14cap08.pdf> (30 de Agosto de 2012).
- [16] TAHAR, N.; SAVALL, A. Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4809-4816.
- [17] BAO, L.; XIONG, R.; WEI, G. Electrochemical polymerization of phenol on 304 stainless steel anodes and subsequent coating structure analysis. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4030-4038.
- [18] SARAVANAN, K.; SATHYAMOORTHY, S.; VELAYUTHAM, D.; SURYANARAYANAN, V. Voltammetric investigations on the relative deactivation of boron-doped diamond, glassy carbon and platinum electrodes during the anodic oxidation of substituted phenols in room temperature ionic liquids. *Electrochimica Acta* 69 (2012) 71-78.
- [19] WALKER, S.; CHRISTENSEN, P.; SHAW, K.; WALKER, G. Photoelectrochemical oxidation of aqueous phenol using titanium dioxide aerogel. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 393 (1995) 137-140.

- [20] AHMED, S.; RASUL, M.; BROWN, R.; HASHIB, M. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 311-330.
- [21] BRINKER, C.; SCHERER, G. *Sol-Gel Science*. Academic Press INC (1990). Cap. 13, p. 787-837.
- [22] ROSAS, K.L.; ROPERO, J.L.; PEDRAZA, J.A.; NIÑO, M.E.; PEDRAZA, J.E.; LAVERDE, D.A. Photocatalytic degradation of methyl orange using Bi_2MNbO_7 (M= Al, Fe, Ga, In) semiconductor films on stainless steel. *Catalysis today* 166 (2011) 135-139.
- [23] ZOU, Z.; YE, J.; ARAKAWA, H. Synthesis, magnetic and electrical transport properties of the $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ compound. *Solid State Communications* 116 (2000) 259-263.
- [24] ZOU, Z.; YE, J.; ARAKAWA, H. J. Growth, photophysical and structural properties of $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$. *Journal Crystal Growth* 229 (2001) 462-466.
- [25] ZOU, Z.; YE, J.; ARAKAWA, H. Preparation, structural and optical properties of a new class of compounds, Bi_2MNbO_7 (M = Al, Ga, In). *Material Science and Engineering B79* (2001) 83–85.
- [26] ZOU, Z.; YE, J.; ARAKAWA, H. Photocatalytic and photophysical properties of a novel series of solid photocatalysts, Bi_2MNbO_7 (M = Al^{3+} ; Ga^{3+} and In^{3+}). *Chemical Physics Letters* 333 (2001) 57-62.
- [27] ZOU, Z.; YE, J.; ARAKAWA, H. Photocatalytic water splitting into H_2 and/or O_2 under UV and visible light irradiation with a semiconductor photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. 28 (2003) 663-669.

- [28] GARZA, L.; TORRES, L.; BERNAL, D.; GÓMEZ, R.; DEL ANGEL, G. Photocatalytic degradation of methylene blue on Bi_2MNbO_7 (M = Al, Fe, In, Sm). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 247 (2006) 283-290.
- [29] MELÉNDEZ, A. M.; LIMA, E.; GONZÁLEZ, I. Influence of the Cation Na/Ca/Ag Ratio on the Ion Exchange Rate in Zeolite A-Modified Carbon Paste Electrodes. *Journal Physics Chemical C* 112, (2008). p. 17206–17213.

BIBLIOGRÁFIA

- AHMED, S.; RASUL, M.G.; MARTENS, W.; BROWN, R.; HASHIB, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination* 261 (2010) 3-18.
- AHMED, S.; RASUL, M.; BROWN, R.; HASHIB, M. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 311-330.
- BAO, L.; XIONG, R.; WEI, G. Electrochemical polymerization of phenol on 304 stainless steel anodes and subsequent coating structure analysis. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4030-4038.
- BILMES, S.; CANDAL, R.; ARANCIBIA, A.; LOEB, B.; RODRÍGUEZ, J. Fotocatálisis asistida por potencial. Capítulo 8.
- <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/14cap08.pdf> (30 de Agosto de 2012).
- BRINKER, C.; SCHERER, G. *Sol-Gel Science*. Academic Press INC (1990). Cap. 13, p. 787-837.
- DÍAZ, A.; RINCÓN, N.; MARÍN, J.C.; FERNÁNDEZ, N. Degradación de fenoles totales mediante reactores SBR en aguas de producción petroleras. Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Universidad del Zulia. <http://www.bvsde.paho.org/bvsAIDIS/PuertoRico29/diazve.pdf> (12 de Agosto de 2012).

- GARCÍA, F.; SANTOS A. Oxidación Catalítica de Compuestos Fenólicos en Aguas Residuales. Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid. <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias1998/B2-269.pdf> (20 de Junio de 2012).
- GARZA, L.; TORRES, L.; BERNAL, D.; GÓMEZ, R.; DEL ANGEL, G. Photocatalytic degradation of methylene blue on $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M = Al, Fe, In, Sm). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 247 (2006) 283-290.
- HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catalysis Today* 24 (1995) 157-164.
- HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.
- LINSEBIGLER, A.; LU, G.; YATES, J. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* 95 (1995) 735-758.
- LÓPEZ, G.; VARGAS, A.; GUTIÉRREZ, M.; RAMÍREZ, R.; DURÁN, A. Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO_2 . *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 27 (1) 75-84, 2011.
- MELÉNDEZ, A. M.; LIMA, E.; GONZÁLEZ, I. Influence of the Cation Na/Ca/Ag Ratio on the Ion Exchange Rate in Zeolite A-Modified Carbon Paste Electrodes. *Journal Physics Chemical C* 112, (2008). p. 17206–17213.

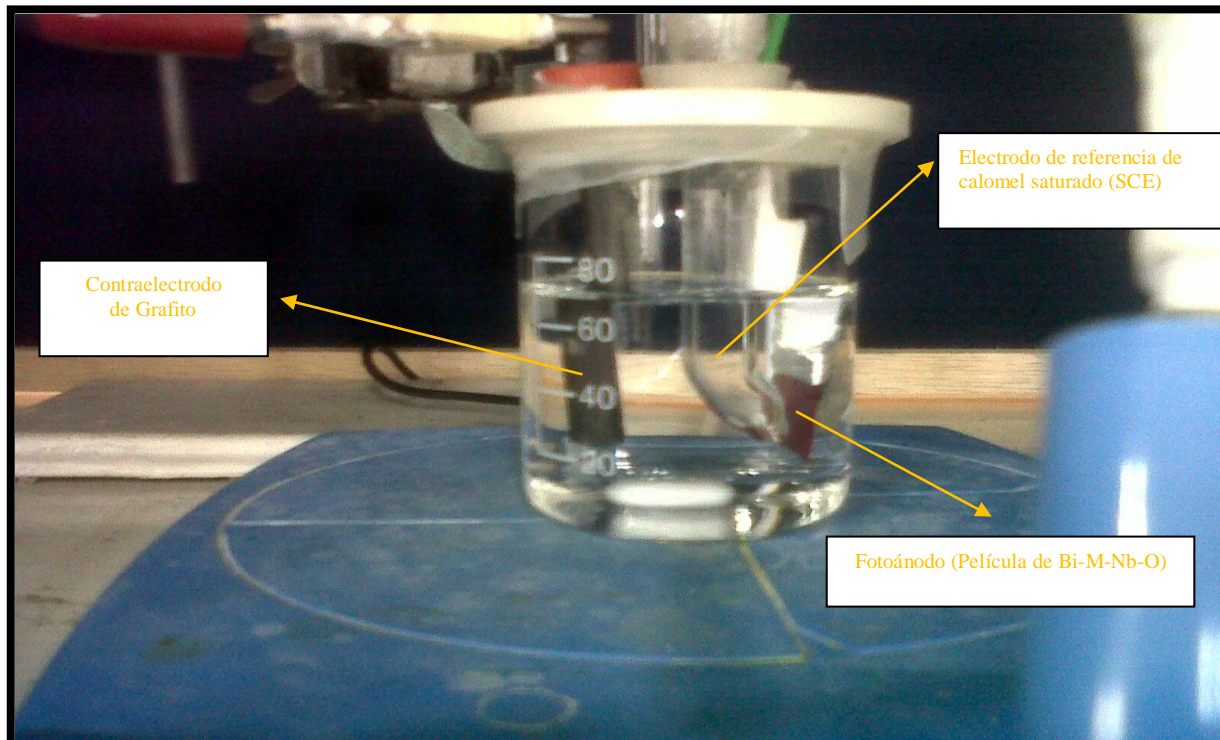
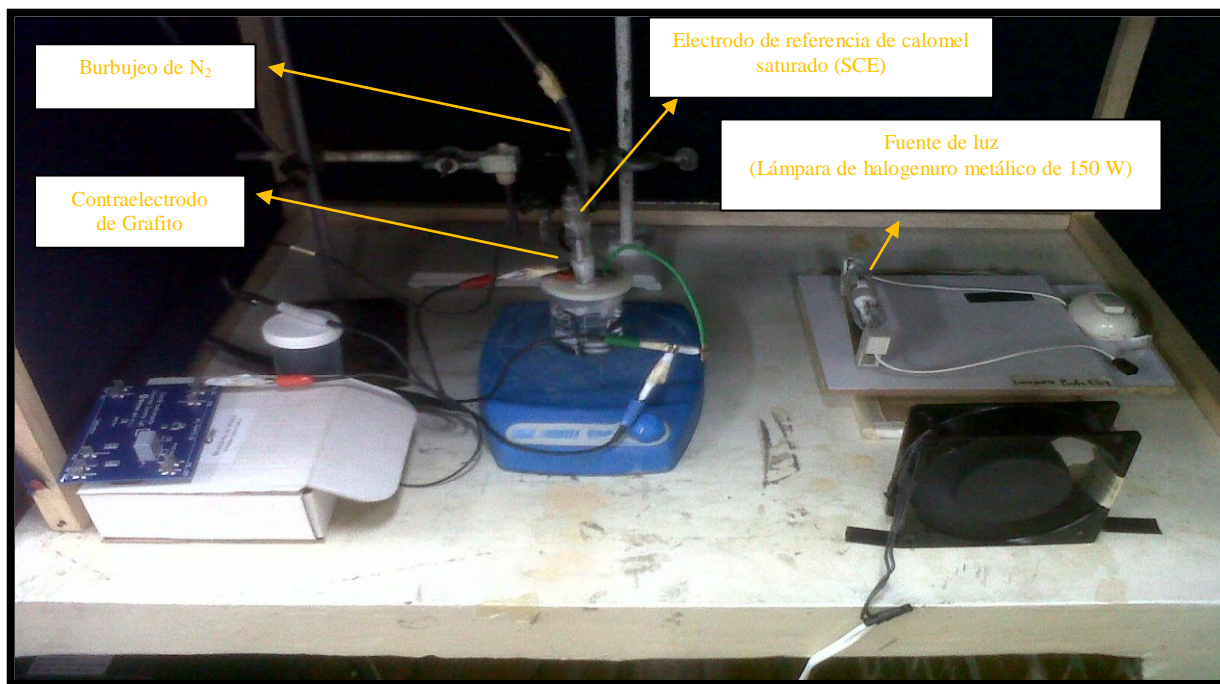
- MONLLOR, D.; GÓMEZ, R. A photoelectrochemical and spectroscopic study of phenol and catechol oxidation on titanium dioxide nanoporous electrodes. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 4661-4668.
- NEMEROW, N.; DASGUPTA, A. Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos. Ediciones Díaz Santos S.A., 1998. Pág. 4.
- ROPERO, J.L.; ROSAS, K.; PEDRAZA, J.A.; LAVERDE, D.A.; PEDRAZA, J.E.; NIÑO, M.E. Photophysical and photocatalytic properties of Bi_2MNbO_7 (M = Al, In, Ga, Fe) thin films prepared by dip-coating. *Materials Science and Engineering B* 174 (2010) 196-199.
- SANDOVAL, J.; ROPERO, J.L.; BAUTISTA, J.; ORTIZ, C.; VERA, E.; PEDRAZA, J. Obtención y caracterización de películas de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ depositadas sobre sustratos rígidos de vidrio conductor a partir de suspensiones sol-gel. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales
- SARAVANAN, K.; SATHYAMOORTHY, S.; VELAYUTHAM, D.; SURYANARAYANAN, V. Voltammetric investigations on the relative deactivación of boron-doped diamond, glassy carbon and platinum electrodes during the anodic oxidation of substituted phenols in room temperature ionic liquids. *Electrochimica Acta* 69 (2012) 71-78.
- ROSALES, J.; Materiales para fotocátalisis y electrofotocátalisis. Facultad de ciencias Químicas. Universidad Veracruzana. <http://cdigital.uv.mx/bitstream/123456789/29542/1/RosalesGarcia.pdf> (15 de junio de 2012).

- ROSAS, K.L.; ROPERO, J.L.; PEDRAZA, J.A.; NIÑO, M.E.; PEDRAZA, J.E.; LAVERDE, D.A. Photocatalytic degradation of methyl orange using $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M= Al, Fe, Ga, In) semiconductor films on stainless steel. *Catalysis today* 166 (2011) 135-139.
- TAHAR, N.; SAVALL, A. Electrochemical removal of phenol in alkaline solution. Contribution of the anodic polymerization on different electrode materials. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4809-4816.
- WANG, Y.; GU, B.; XU, W. Electro-catalytic degradation of phenol on several metal-oxide anodes. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1159-1164.
- WALKER, S.; CHRISTENSEN, P.; SHAW, K.; WALKER, G. Photoelectrochemical oxidation of aqueous phenol using titanium dioxide aerogel. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 393 (1995) 137-140.
- ZOU, Z.; YE, J.; ARAKAWA, H. Synthesis, magnetic and electrical transport properties of the $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ compound. *Solid State Communications* 116 (2000) 259-263.
- ZOU, Z.; YE, J.; ARAKAWA, H. J. Growth, photophysical and structural properties of $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$. *Journal Crystal Growth* 229 (2001) 462-466.
- ZOU, Z.; YE, J.; ARAKAWA, H. Preparation, structural and optical properties of a new class of compounds, $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M = Al, Ga, In). *Material Science and Engineering B79* (2001) 83–85.
- ZOU, Z.; YE, J.; ARAKAWA, H. Photocatalytic and photophysical properties of a novel series of solid photocatalysts, $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ (M = Al^{3+} ; Ga^{3+} and In^{3+}). *Chemical Physics Letters* 333 (2001) 57-62.

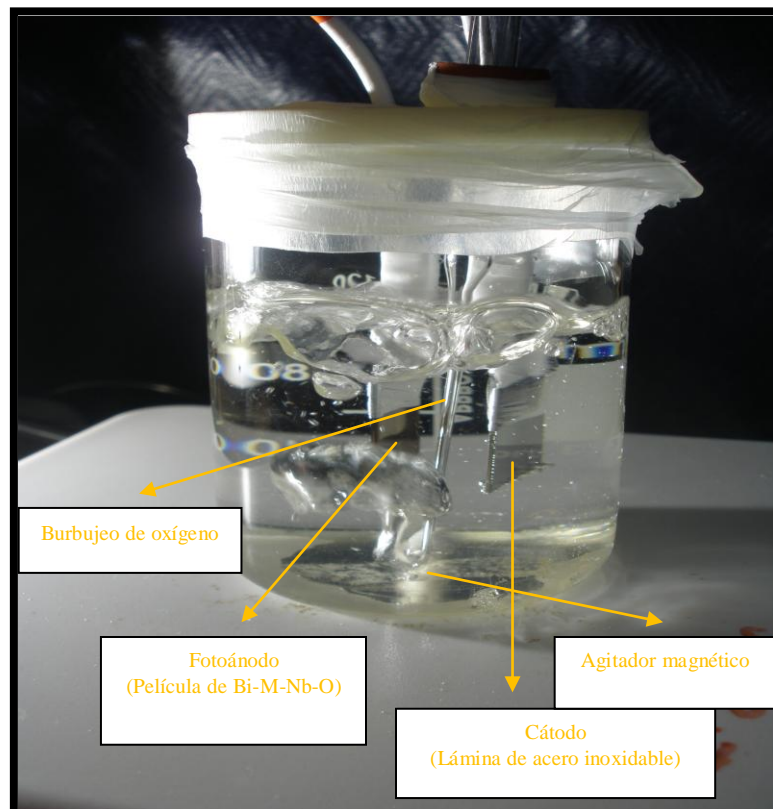
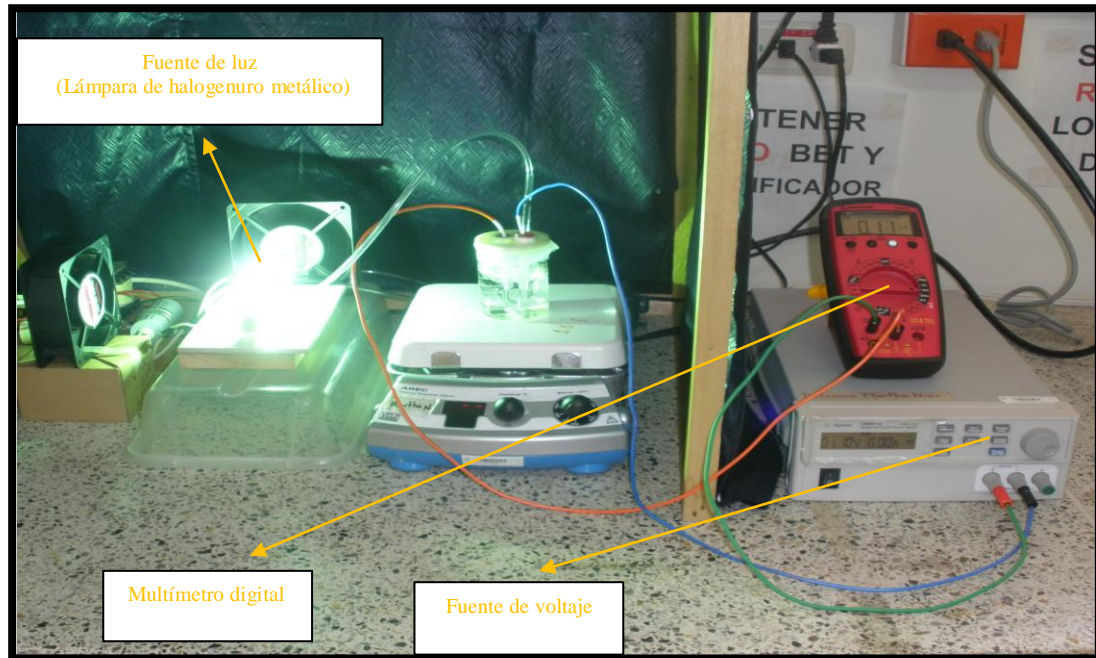
- ZOU, Z.; YE, J.; ARAKAWA, H. Photocatalytic water splitting into H₂ and/or O₂ under UV and visible light irradiation with a semiconductor photocatalyst. International Journal of Hydrogen Energy. 28 (2003) 663-669.

ANEXOS

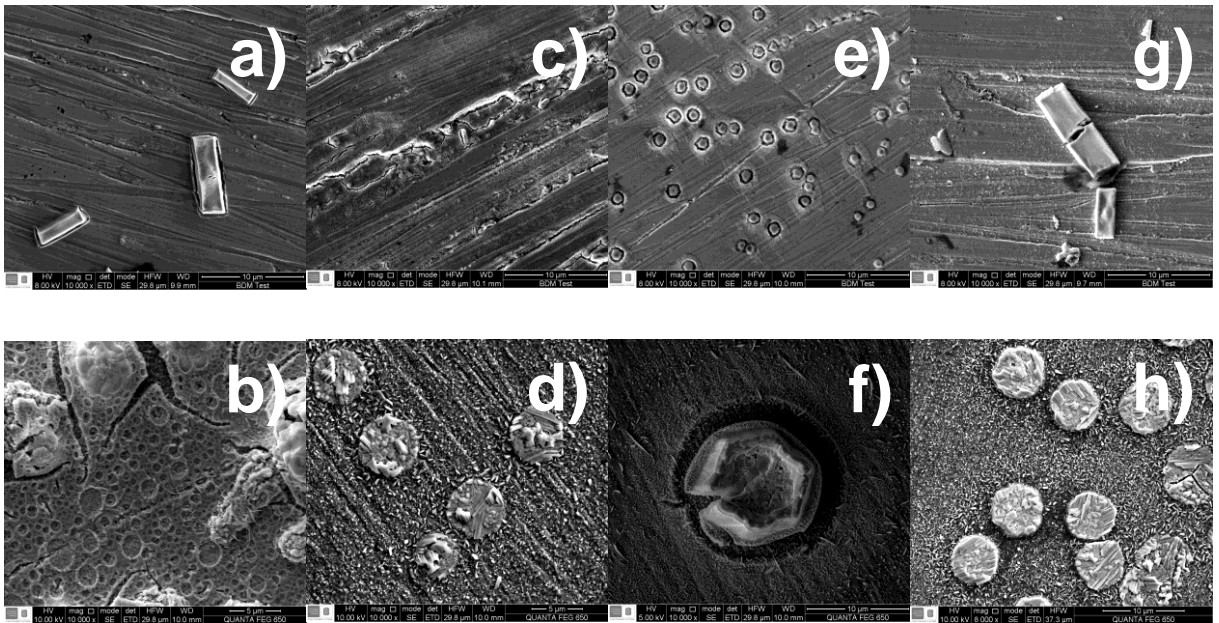
ANEXO A. CELDA ELECTROQUÍMICA DE TRES ELECTRODOS USADA PARA LA CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS FOTOÁNODOS



ANEXO B. CELDA FOTOELECTROCATALÍTICA DE DOS ELECTRODOS USADA PARA LA EVALUCACIÓN DE LAS PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS EN LA OXIDACIÓN DE FENOL



ANEXO C. MICROGRAFÍAS SEM TOMADAS A 10 000X PARA LAS PELÍCULAS DE Bi-M-Nb-O (1 CAPA) CALCINADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS: a) Bi-Al-Nb-O (500°C), b) Bi-Al-Nb-O (700°C), c) Bi-Fe-Nb-O (500°C), d) Bi-Fe-Nb-O (700°C), e) Bi-Ga-Nb-O (500°C), f) Bi-Ga-Nb-O (700°C), g) Bi-In-Nb-O (500°C), h) Bi-In-Nb-O (700°C)



ANEXO D. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN PORCENTUAL ELEMENTAL (EDS) DE LAS PELÍCULAS DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In)

- Películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa - $T_c = 500^\circ\text{C}$

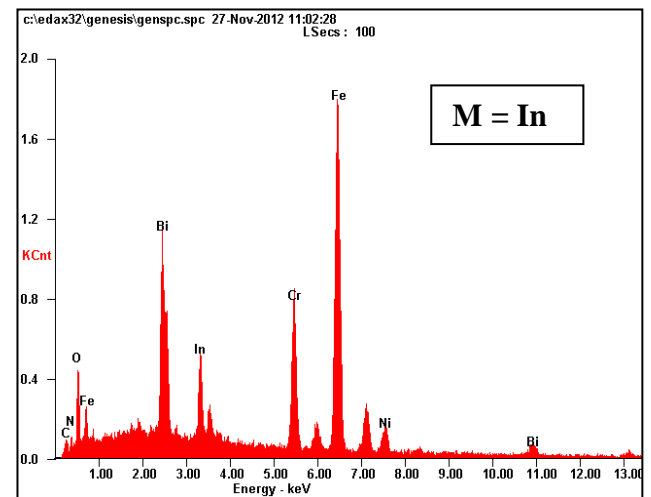
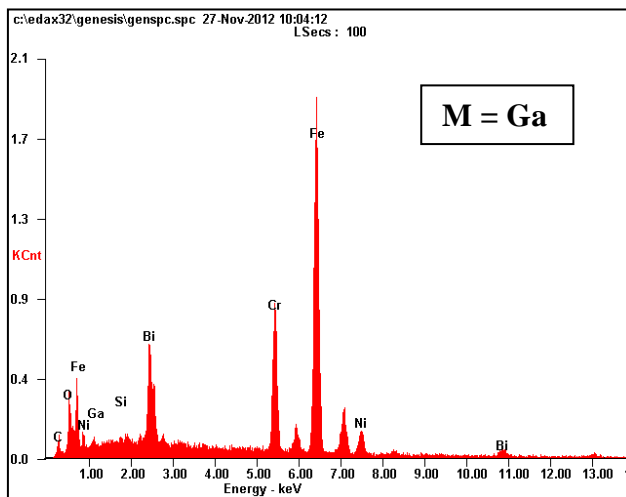
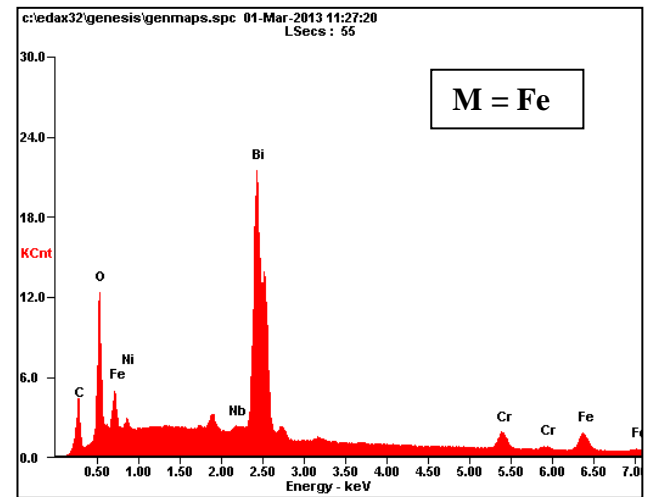
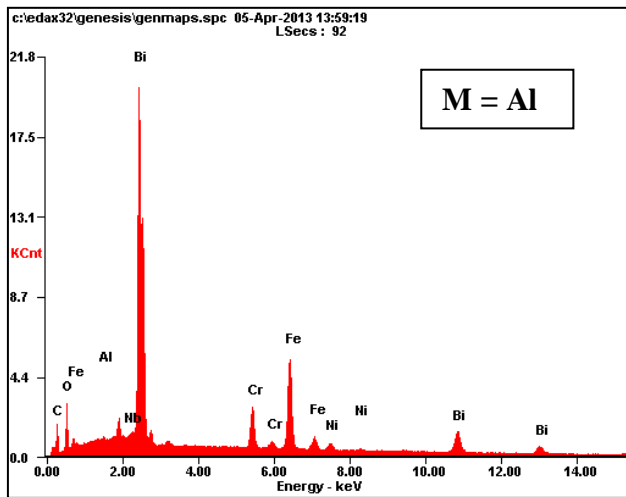
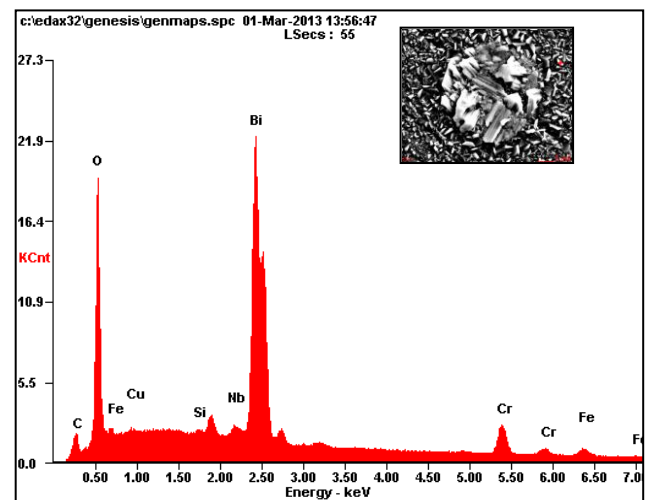
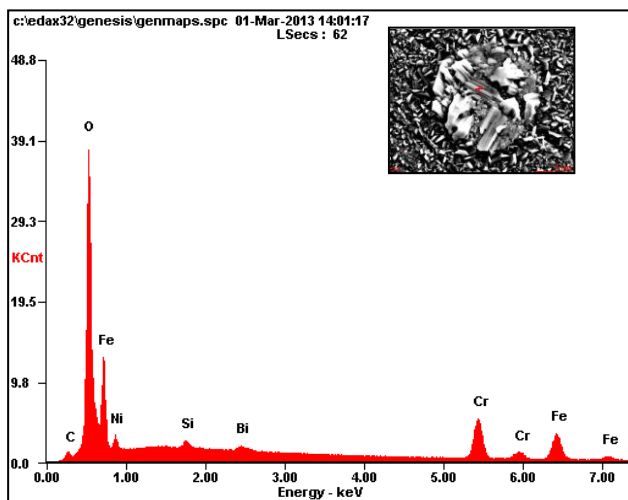


Tabla. Porcentaje elemental (%Wt) determinado por EDS para las películas de Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, Ga, In) 1 capa y $T_c = 500^\circ\text{C}$

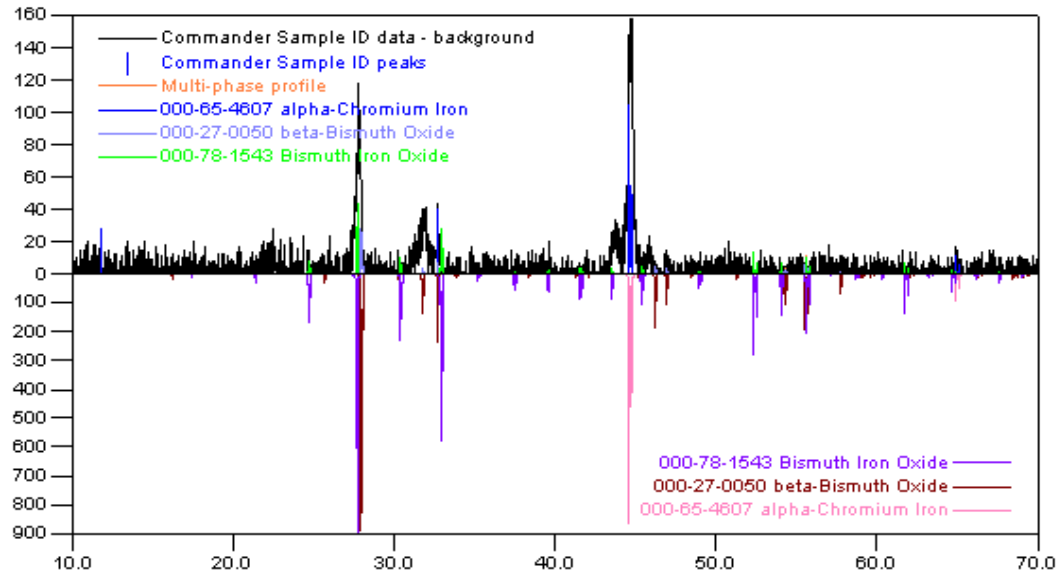
Elemento	Película de Al	Película de Fe	Película de Ga	Película de In
Bi	60,66	63,16	14,46	20,92
M	00,19	12,61	01,83	09,77
Nb	00,36	00,96	-	-
O	05,62	08,15	03,58	05,05

- Película de Bi-Fe-Nb-O 1 capa - $T_c = 700^\circ\text{C}$

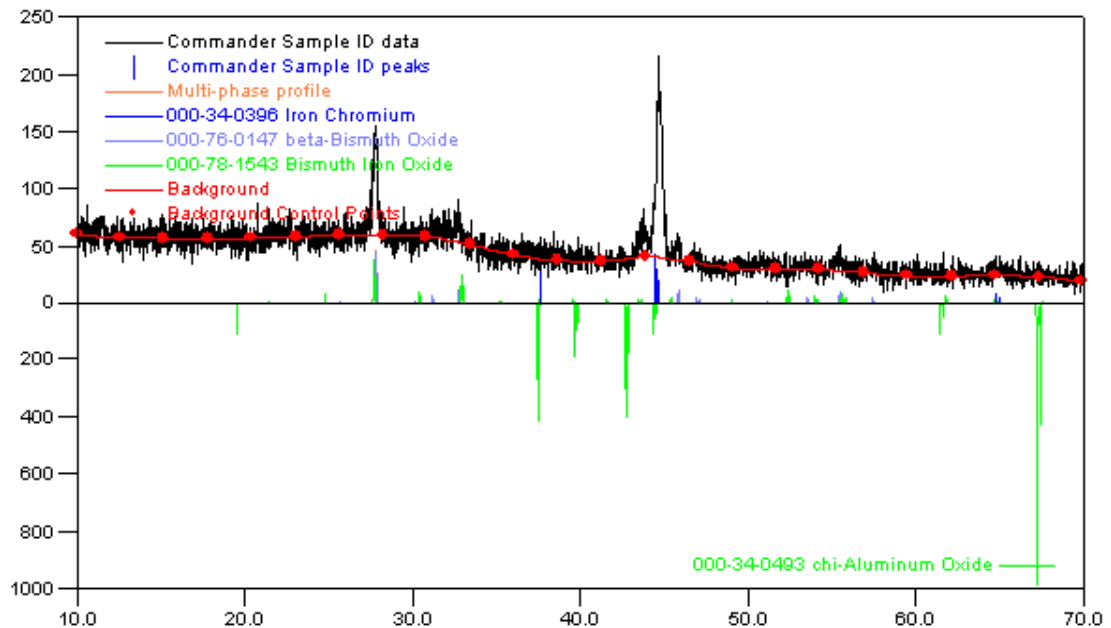


ANEXO E. COMPARACIÓN DE LOS PERFILES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS PELÍCULAS DE Bi-M-Nb-O CON LOS PERFILES MOSTRADOS EN LA BASE DE DATOS PDF-2-ICDD.

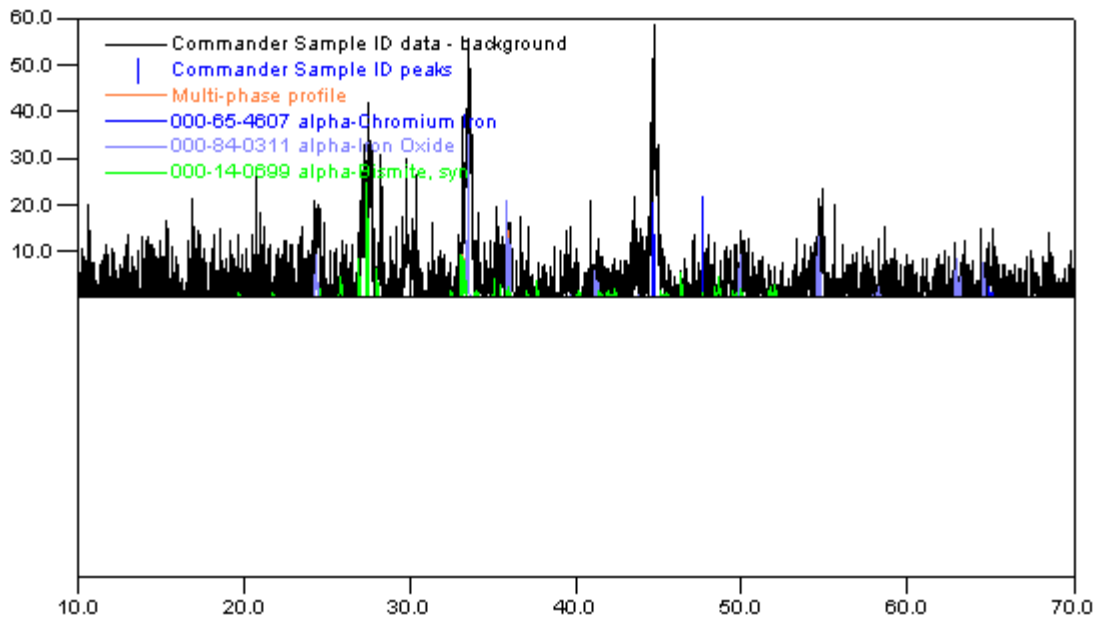
• Película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$)



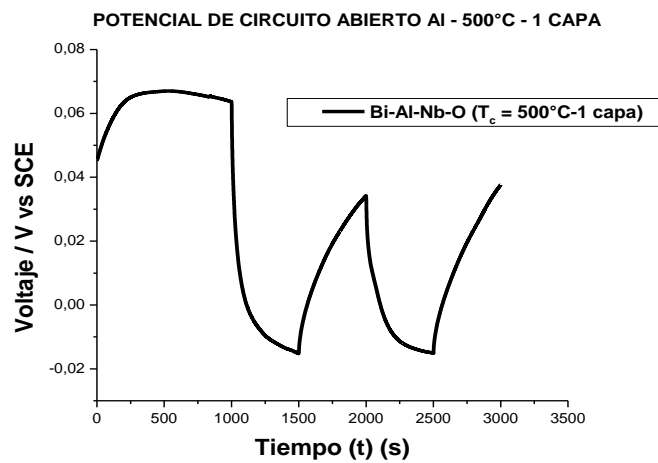
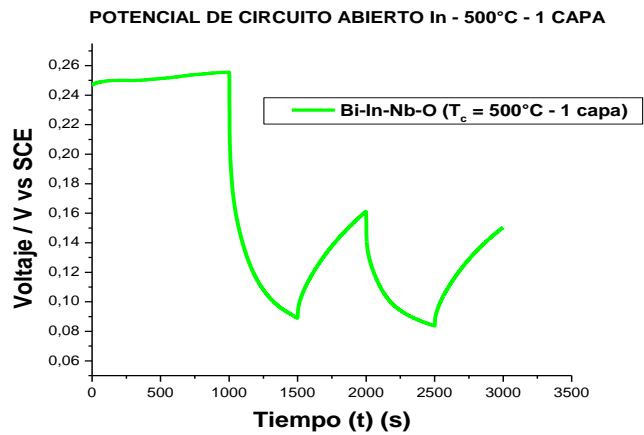
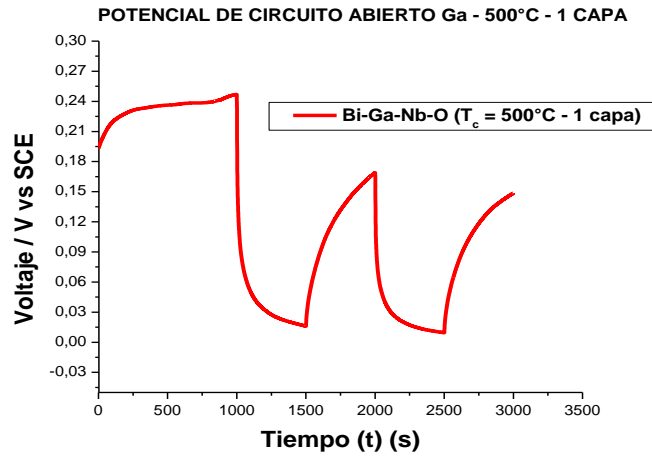
• Película de Bi-Al-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$)



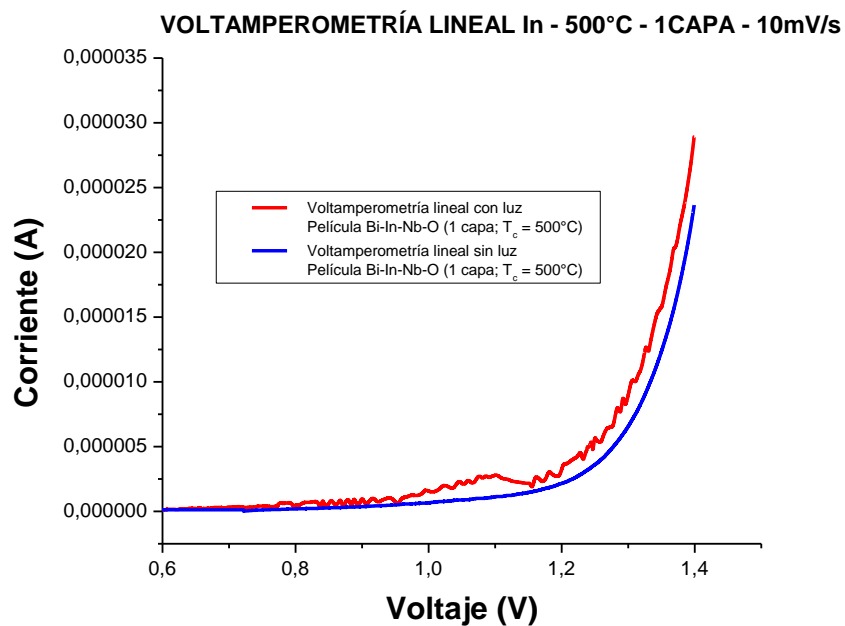
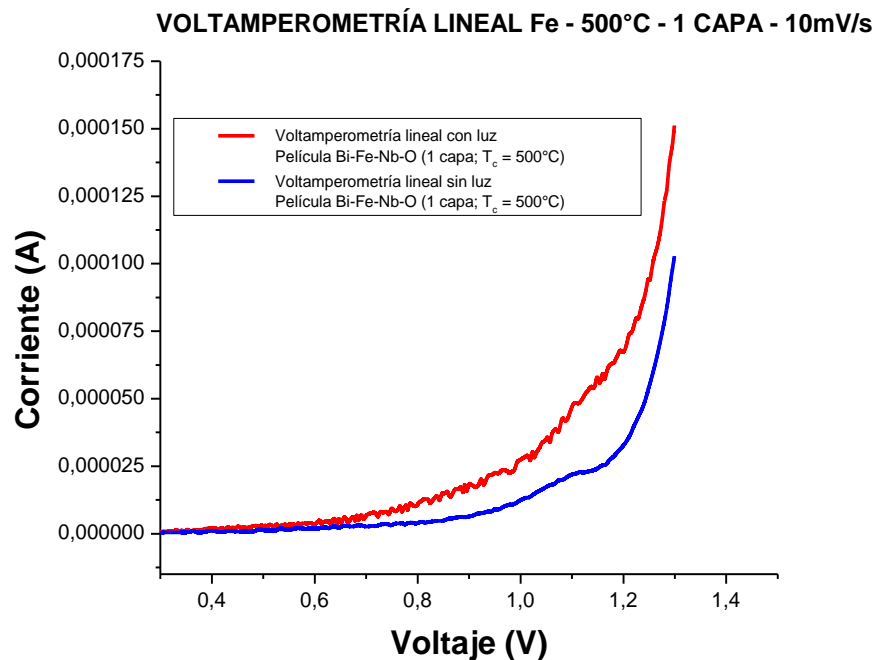
• Película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 700^\circ\text{C}$)



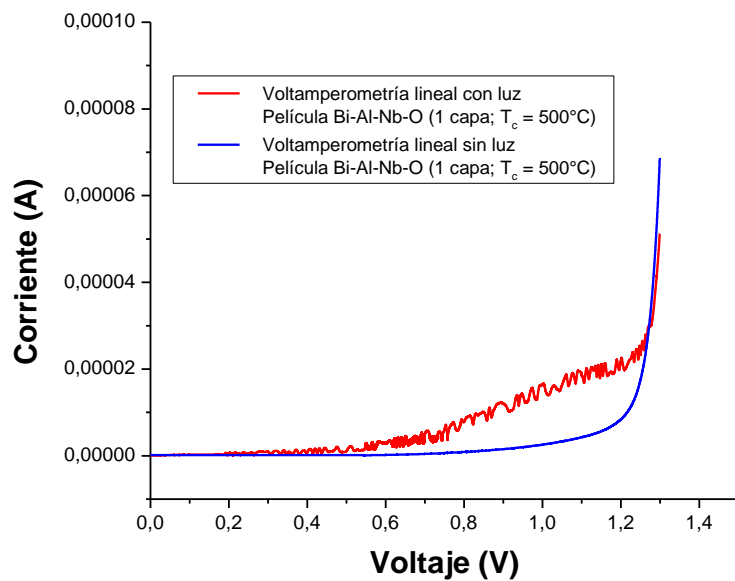
ANEXO F. EVOLUCIÓN DEL OCP DE LAS PELÍCULAS DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Ga, In) 1 CAPA, $T_c = 500^\circ\text{C}$.



ANEXO G. VOLTAMPEROGRAMAS DE BARRIDO LINEAL OBTENIDOS PARA PELÍCULAS DE Bi-M-Nb-O (M = Al, Fe, In) 1 CAPA, $T_c = 500^\circ\text{C}$, UTILIZANDO UNA SOLUCIÓN DE 50 ppm DE FENOL, 0.1 M DE Na_2SO_4 , pH = 11 A 10 mV/S.



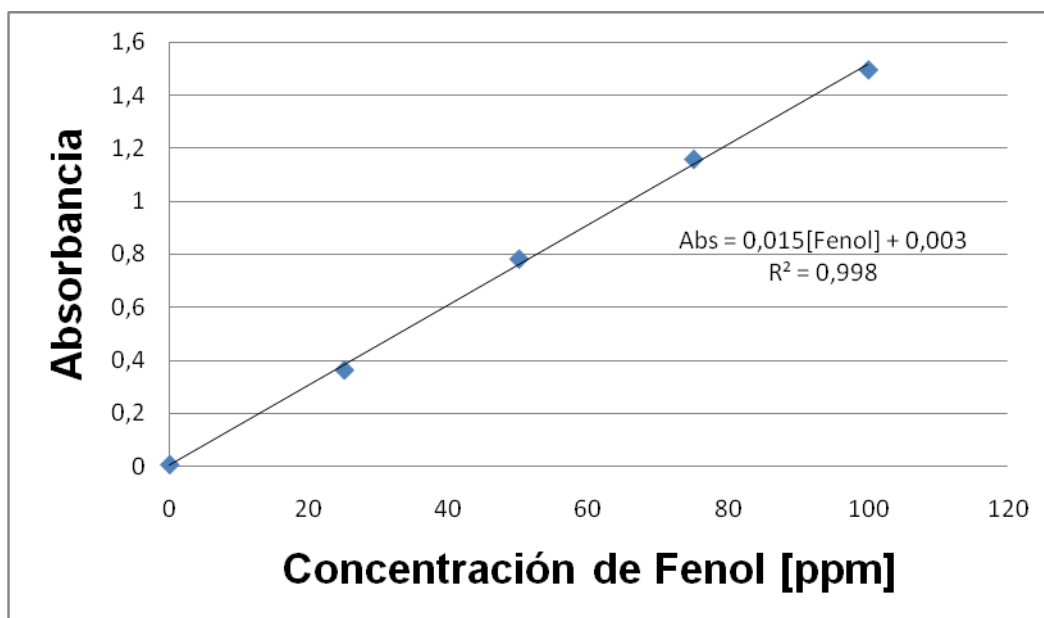
VOLTAMPEROMETRÍA LINEAL AI - 500°C - 1CAPA - 10mV/s



ANEXO H. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA CUANTIFICACIÓN DE FENOL

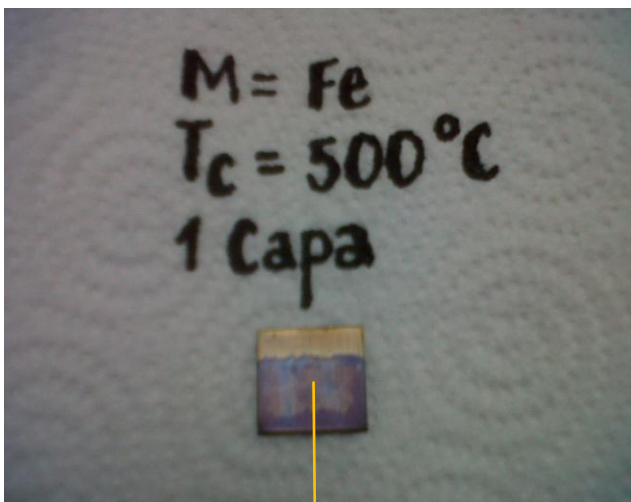
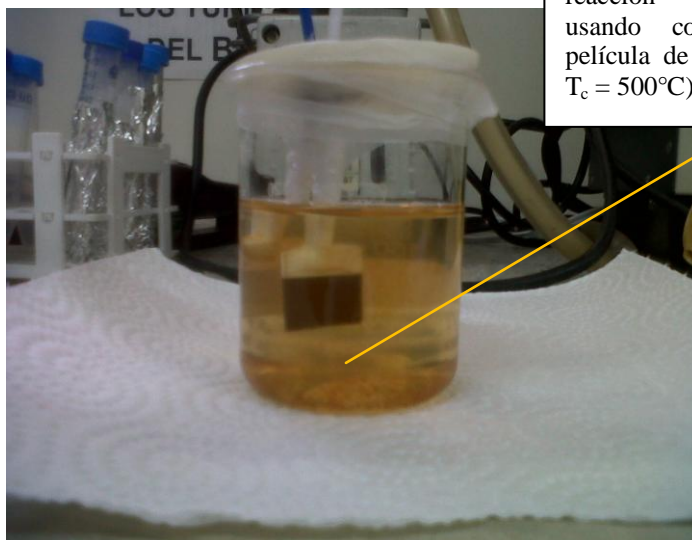
Tabla Absorbancia a 270 nm de los patrones de fenol utilizados para realizar la curva de calibración.

PATRONES	Concentración de fenol (ppm)	Absorbancia (270 nm)
1	0	3.91×10^{-3}
2	25	0.36
3	50	0.78
4	75	1.16
5	100	1.50

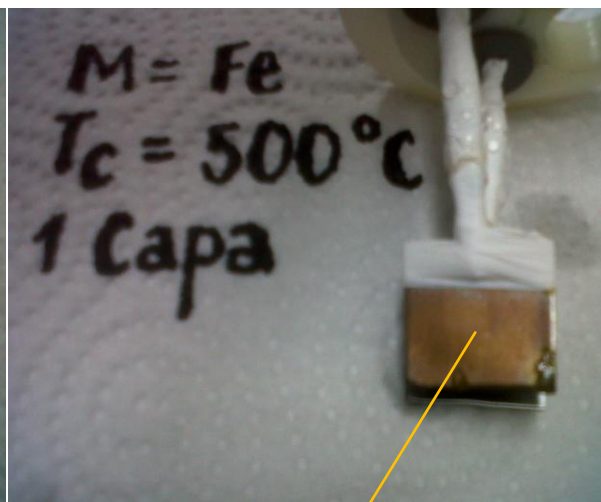


ANEXO I. FORMACIÓN DE PRECIPITADO EN LA REACCIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL.

Precipitado formado durante la reacción fotoelectrocatalítica usando como fotoánodo una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$)



Película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) antes del proceso fotoelectrocatalítico.



Precipitado adherido a la superficie de una película de Bi-Fe-Nb-O (1 capa; $T_c = 500^\circ\text{C}$) después del proceso fotoelectrocatalítico.