

Revista de la Universidad del Zulia



Fundada en 1947
por el Dr. Jesús Enrique Lossada

Ciencias

Exactas,

Naturales y

de la Salud

Año 7 N° 18
Mayo - Agosto 2016
Tercera Época
Maracaibo - Venezuela

Fotocatálisis heterogénea bajo luz solar basada en TiO_2 y Bi_2WO_6 : Aplicaciones ambientales

*Lorean Madriz**

*Mariano Parra**

*Ronald Vargas**

Benjamín R. Scharifker ***

*Oswaldo Núñez****

*David Carvajal**

RESUMEN

En la presente revisión se consideran los aspectos sobre química ambiental asociados a la fotocatalisis heterogénea bajo luz solar basada en TiO_2 y Bi_2WO_6 ; se destaca el mecanismo generalizado de formación de radicales libres, se discute sobre las estrategias empleadas para la mejora de los procesos de conversión de energía en el material en estado sólido, así como, en la interfase por moléculas adsorbidas. Se discuten los aspectos asociados a la creciente investigación sobre sistemas fotocatalíticos basados en el óxido Aurivillius más simple: el Bi_2WO_6 , considerando los conceptos claves que definen la conversión de energía y, finalmente,

*Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080 A, Venezuela. Please address all correspondence to: Dr. Lorean Madriz. Teléfono: +58 0212 906 3955. correo: lmadriz@usb.ve

**Rectorado, Universidad Metropolitana, Caracas-Venezuela.

***Departamento de Procesos y Sistemas, Universidad Simón Bolívar.

se comentan diversas perspectivas sobre desarrollos ambientales que pueden resolverse con la implementación de la tecnología de fotoelectrocatalisis basada en nanomateriales.

PALABRAS CLAVE: fotocatalisis heterogénea; química ambiental; TiO_2 ; Bi_2WO_6 ; energía solar.

Heterogeneous photocatalysis under solar light based on TiO_2 and Bi_2WO_6 : Environmental applications

ABSTRACT

After reviewing the chemical aspects of the environmental applications of heterogeneous photocatalysis under solar irradiation based on TiO_2 and Bi_2WO_6 . The mechanism for free radicals formation, strategies for improving energy conversion processes based on the solid materials and the modification of the catalyst surface by the adsorption of specific molecules are discussed. Aspects associated with the growing research on photocatalytic systems based on the simplest Aurivillius oxide: Bi_2WO_6 are studied, considering the key concepts that define the solar to chemical energy conversion and finally, various perspectives about environmental applications using the photoelectrocatalytic technology based on nanomaterials are exposed.

KEY WORDS: heterogeneous photocatalysis; environmental chemistry; TiO_2 ; Bi_2WO_6 ; solar energy.

Introducción

Entre los grandes retos que enfrenta la ciencia moderna está la mitigación del daño ambiental causado por las continuas actividades del ser humano, así como el desarrollo conceptual y práctico de tecnologías sostenibles, energéticamente eficientes y de bajo costo. Si bien la química ha dado pie al desarrollo de industrias cuyos bienes y servicios facilitan la vida del individuo, el manejo indiscriminado de los desechos que éstas generan ha traído como consecuencia el deterioro de las condiciones mínimas

requeridas para la sobrevivencia en el planeta y el desarrollo sustentable del ser humano. Dada la cantidad importante de compuestos orgánicos, organometálicos e inorgánicos, así como material biológico comúnmente presente en los efluentes acuosos, los procesos de oxidación avanzada, tal como la fotocatalisis heterogénea, representan una de las tecnologías más prometedoras para su remediación eficiente.

Entre los contaminantes más comúnmente encontrados en agua se encuentran los haloalcanos, ácidos carboxílicos alifáticos, urea, colorantes, varios tipos de compuestos aromáticos, fenólicos y nitrohaloaromáticos, agentes tensoactivos, pesticidas, herbicidas y organofosforados (Gaya y Abdullah, 2008; Gaya, 2014; Hakki, *et al.*, 2016). La estructura molecular de este tipo de compuestos los hace persistentes en el ambiente y por lo tanto se deben diseñar estrategias químicas para oxidarlos hasta extensiones avanzadas y poder transformarlos en compuestos biodegradables o removerlos de efluentes contaminados por oxidación total (US Environmental Protection Agency, 2000).

Semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) (Schneider, *et al.*, 2014) y más recientemente el tungstato de bismuto (Bi_2WO_6) (Madriz, *et al.*; 2014b), han demostrado ser apropiados para la limpieza de aguas contaminadas con compuestos orgánicos aprovechando la energía solar, fuente energética prácticamente inagotable para la escala de tiempo del desarrollo tecnológico humano. Estos materiales constituyen excelentes fotocatalizadores para la oxidación de la materia orgánica perjudicial para los ecosistemas. El mecanismo básico de la fotocatalisis heterogénea consiste en la promoción de un portador de carga desde la banda de valencia hasta la de conducción por absorción directa o indirecta de fotones de energía apropiada. Como consecuencia, si la energía de la radiación incidente ($h\nu$) es mayor a la separación energética entre las bandas (E_g), se genera un hueco (portador de carga positiva) en la banda de valencia, el cual posee un potencial lo suficientemente positivo para oxidar concurrentemente a la materia orgánica, a la molécula de agua (si el medio es acuoso) y a los iones hidroxilo adsorbidos en la superficie del catalizador; de estos dos últimos procesos se generan radicales OH^\bullet , los cuales son capaces de atacar de forma no selectiva a la materia orgánica presente en la superficie y en la doble capa electrolítica del medio circundante al catalizador en la suspensión, típicamente este proceso reactivo es consecutivo y alcanza la mineralización (transformación de la materia orgánica en CO_2 , H_2O y ácidos minerales) (Hakki, *et al.*, 2016). El balance de carga es complementado por la reducción en la banda de conducción por parte del electrón fotogenerado, en condiciones normales se observa la reducción del oxígeno del medio para formar el radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), el cual también participa en los procesos oxidativos de la materia orgánica (Hofmann, *et al.*, 1995, Hakki, *et al.*, 2016; Gaya, 2014).

La energía interbandas del material semiconductor resulta dependiente de la entalpía de formación del cristal, la estructura cristalina y sus parámetros de red asociados, la temperatura, el tamaño característico del semiconductor en dimensiones nanométricas y de la posibilidad de complementar probabilísticamente la absorción de fotones con fonones intrínsecos al material (Sato, 1998). El TiO_2 en su fase cristalina anatasa presenta una energía interbandas de 3,20 eV, la fotogeneración de cargas por tanto ocurre en la región ultravioleta del espectro solar; por su parte, el Bi_2WO_6 en su fase cristalina ortorrómbica, con una energía interbandas alrededor de 2,5 eV, genera radicales hidroxilo que degradan la materia orgánica en la región visible del espectro solar, siendo ésta la región espectral donde incide mayor intensidad de radiación en la superficie terrestre (Shang, *et al.*, 2010; Madriz, *et al.*, 2014b; Lv, *et al.*, 2016). Los aspectos termodinámicos, cinéticos y de la relación estructural de los nanomateriales sobre la eficiencia del proceso catalítico son de interés relevante en la literatura moderna (Liu, *et al.*, 2014; Hakki, *et al.*, 2016). Sin embargo, los mecanismos de operación de los fenómenos involucrados, las propiedades de la interfase semiconductor -electrolito, los fenómenos de adsorción de diversos compuestos y el diseño eficiente de procesos químicos, todavía requiere de considerables esfuerzos para generalizar los efectos macroscópicos asociados a la mejora de procesos reactivos basados en la conversión de energía luminosa en energía química (Peter, 2016).

En el presente trabajo se analizan los aspectos ambientales asociados a la fotocatálisis heterogénea bajo luz solar basada en TiO_2 y Bi_2WO_6 ; se destaca el mecanismo generalizado de formación de radicales libres; se comentan las estrategias empleadas para la mejora de los procesos de conversión de energía en el material tanto en el estado sólido como en la interfase por moléculas adsorbidas; se discuten los aspectos asociados a la creciente investigación sobre sistemas fotocatalíticos basados en el óxido Aurivillius más simple: el Bi_2WO_6 ; se consideran los conceptos claves que definen la conversión de energía en sistemas fotoelectroquímicos y, finalmente, se comentan diversas perspectivas sobre desarrollos ambientales que pueden resolverse con la implantación de tecnologías de fotoelectrocatalisis basadas en estos dos interesantes nanomateriales.

1. Fotocatálisis heterogénea

1.1 Semiconductores con actividad fotocatalítica

Los semiconductores son un grupo de materiales que poseen conductividades entre los metales y los aislantes (Neamen, 2006). Desde el punto de vista de la teoría de bandas, un semiconductor se caracteriza por

tener una banda totalmente ocupada separada de otra desocupada a través de una brecha de energía pequeña relativa a la de un material aislante, siendo una banda un grupo de orbitales moleculares en el que la diferencia de energía entre ellos es tan pequeña que el sistema se comporta como si fuese posible dentro de la banda una variación de energía no cuantizada (i.e. un continuo) (Housecroft y Sharpe, 2012).

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos en los cuales los átomos constituyen una red tridimensional donde los orbitales atómicos se solapan extendiéndose por toda la red resultando en una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Las bandas en cuestión surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia según su grado de ocupación, siendo los ocupados más altos los del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, por sus siglas en inglés) y los desocupados más bajos los del orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO), denominándose banda de valencia a la de menor energía y banda de conducción la de mayor energía (Domènech, *et al.*, 2001). En el diagrama de la Figura 1 se aprecia cómo hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red, donde, en una red infinita la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas.

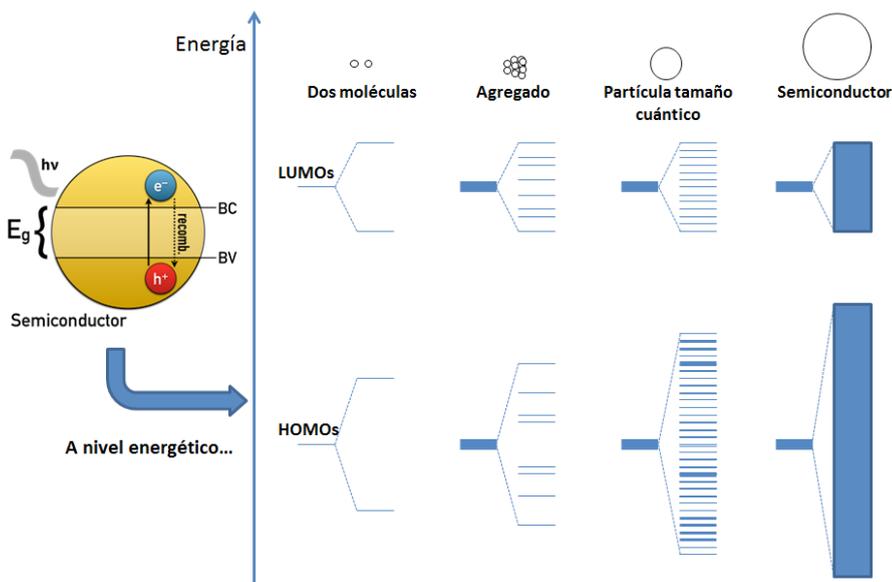


FIGURA 1. Orbitales moleculares en el crecimiento del material semiconductor para explicar la conformación de las bandas de valencia y conducción.

Los semiconductores además pueden ser de tipo *p* y de tipo *n*, por la presencia de impurezas donde predominan portadores de carga positivos o negativos, respectivamente; en los primeros la conductividad eléctrica se origina por la población térmica de un nivel aceptor que deja portadores de carga positiva (huecos) en la banda de valencia y en los segundos la conducción eléctrica se describe en términos del movimiento de electrones de un nivel dador a la banda de conducción donde están libres para moverse (Housecroft y Sharpe, 2012; Hakki, *et al.*, 2016).

En un semiconductor con actividad fotocatalítica, la absorción de fotones de energía igual o mayor que E_g , promueve electrones de la banda de valencia a la de conducción y por cada electrón promovido se genera un hueco en la banda de valencia (Domènech, *et al.*, 2001; Hakki, *et al.*, 2016; Gaya, 2014). En ausencia de un campo eléctrico este par electrón - hueco se recombina rápidamente, liberando el exceso de energía mediante procesos generalmente no radiativos. Cuando se inhibe parcialmente la recombinación mediante trampas superficiales o aceptores de portadores de carga, los electrones fotogenerados pueden aprovecharse en procesos fotocatalíticos.

Son diversos los materiales que pueden actuar como fotocatalizadores, por ejemplo: TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , ZnS , Óxidos de hierro, y más recientemente, Bi_2WO_6 . La eficiencia de estos varía de uno a otro, aunque la mayoría presenta la ventaja de adsorber radiación electromagnética en gran parte del espectro solar. El dióxido de titanio ha sido uno de los más estudiados hasta la fecha por su estabilidad, abundancia, bajo costo, baja toxicidad y alta eficiencia; sin embargo, la energía entre las bandas de conducción y de valencia de 3,2 eV, sólo le permite absorber la radiación proveniente del sol en el rango ultravioleta ($\lambda < 400$ nm), que representa apenas el 5 % de la radiación solar que llega a la superficie terrestre (Zhang, *et al.*, 2007, Hakki, *et al.*, 2016, Zhang, J., *et al.*, 2012, Zhang, y Zhou, *et al.*, 2012).

1.2. Aspectos generales de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un tipo de catálisis basada en la absorción de energía radiante por un sólido, normalmente un semiconductor de banda ancha. De esta manera, en la región entre las fases del sólido excitado y la solución, tienen lugar reacciones redox que pueden propiciar la remoción de los contaminantes (Gaya, 2014; Hakki, *et al.*, 2016), las cuales pueden darse de dos maneras:

1. Por acción directa sobre el semiconductor.
2. Por acción sobre moléculas adsorbidas en la superficie de éste (colorantes o moléculas orgánicas).

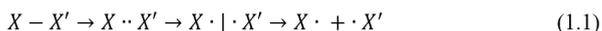
En el primer caso, el semiconductor interactúa directamente con los fotones que inciden en su superficie, mientras que en el segundo la excitación se lleva a cabo sobre las moléculas adsorbidas que transportan electrones al catalizador.

En estas condiciones se crean pares electrón - hueco que migran para reaccionar con las especies adsorbidas. Cuando uno de estos pares no logra separarse en el volumen de la fase del catalizador, se recombinan y la energía es disipada en forma de calor. La fuerza impulsora de la transferencia de electrones es la energía entre las bandas del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas. Los huecos dan lugar a la oxidación, mientras que los electrones en la banda de conducción dan pie a la reducción (Domènech, et al., 2001; Hakki, et al., 2016).

La aplicación de esta forma de catálisis para el tratamiento de contaminantes se ha empleado para compuestos como fenoles, alcanos y alquenos halogenados, surfactantes, pesticidas, para la electrocristalización reductiva de metales pesados como Pt^{4+} , Au^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Rh^{3+} y Cr^{6+} , oxidación de ácidos carboxílicos y aldehídos aromáticos (Hoffman, et al., 1995), siendo reportada la mineralización completa para numerosos casos de agua contaminada con compuestos orgánicos recalcitrantes (Friedmann, et al., 2010).

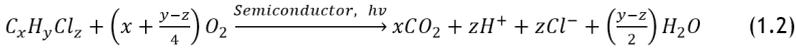
1.2.1. Mecanismo de generación de radicales

Un detalle importante en la fotodegradación de contaminantes en agua es la generación de radicales que son los encargados de romper los enlaces en las moléculas orgánicas. Un radical libre es un grupo químico que tiene por los menos un electrón no apareado, sin implicar que exista una carga en el átomo donde éste se encuentra, la mayor parte de los radicales libres son en extremo reactivos y tienden a asociarse “apareando” el electrón libre. Con pocas excepciones, la vida media de estos radicales no supera las milésimas de segundo y suelen formarse por la ruptura homolítica de un enlace covalente (Rakoff y Rose, 2006; Gaya, 2014), esto se traduce en la ecuación 1.1:

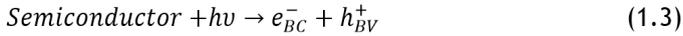


donde X y X' son átomos cualesquiera, pudiendo ser del mismo elemento.

La estequiometría general para la oxidación de un hidrocarburo clorado genérico promovida por radicales generados fotocatalíticamente hasta completarse la degradación, se escribe como sigue en la ecuación 1.2 (Hoffman, et al., 1995):



Esto tiene lugar debido a que en el semiconductor, mediante la absorción de un fotón de longitud de onda menor a la necesaria para alcanzar la energía de brecha de banda, un electrón de la banda de valencia se promueve a la banda de conducción generándose un hueco en la primera como se observa en la ecuación 1.3:



Si el sistema es acuoso y contiene tanto moléculas de oxígeno disueltas como especies contaminantes a ser removidas, los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas en el catalizador y también pueden ser capturados por moléculas de agua o grupos OH^- adsorbidos en la superficie, formando radicales hidroxilo (ecuaciones 1.4 y 1.5):

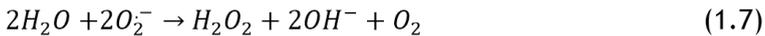


Termodinámicamente también resulta posible la formación de intermediarios radicales orgánicos, por reacción directa entre dichos compuestos con los huecos fotogenerados. Por lo tanto, se puede decir que en las reacciones de fotodegradación de materia orgánica, tanto el $\text{OH}\cdot$ como el h_{BV}^+ juegan un papel determinante como agentes oxidantes (Zhou, *et al.*, 2014; Gaya, 2014).

Los electrones de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno disuelto generando el radical superóxido (O_2^-) (como se aprecia en la ecuación 1.6:



Y éste, de forma indirecta, puede activar la oxidación de sustratos por generación de radicales hidroxilo a través de una serie de procesos redox como los descritos por las ecuaciones 1.7 y 1.8:



Si el electrón no llegase a ser captado por el oxígeno disuelto, otras especies en solución podrían reducirse, mientras que, el potencial de

reducción del aceptor de electrones sea más positivo que el potencial asociado a la banda de conducción. Estas especies son necesarias para disminuir la recombinación y aumentar la probabilidad de la transferencia de carga entre las fases; sin embargo, se ha estudiado la posibilidad de colocar otras especies en solución que sean capaces de tomar el electrón fotogenerado y destinarlo a procesos que no interfieran con la fotodegradación de contaminantes (Hakki, *et al.*, 2016).

Para ilustrar el mecanismo de separación de cargas para un catalizador ampliamente conocido como el TiO_2 , Hoffman y colaboradores (Hoffman, *et al.*, 1995) proponen el siguiente conjunto de pasos, por medio de los que se llevan a cabo los procesos fotocatalíticos sobre este semiconductor con los tiempos de reacción característicos para cada uno de ellos (Tabla I), en la cual $\{>TiOH\}$ representa la superficie hidratada primaria del TiO_2 , e_{bc}^- es un electrón de la banda de conducción, e_{tr}^- un electrón de la banda de conducción atrapado, h_{bv}^+ es un hueco de la banda de valencia, *Red* es un donador de electrones, *Ox* un aceptor de electrones, $\{>Ti^{IV}OH\}^+$ es el hueco de la banda de valencia atrapado en la superficie y e_{bc}^- es el electrón de la banda de conducción atrapado en la superficie (Hoffman, *et al.*, 1995).

Tabla I. Etapas de los procesos fotocatalíticos y tiempos característicos en los que ocurren dentro de un semiconductor: caso TiO_2 .

ETAPA	TIEMPOS CARACTERÍSTICOS
GENERACIÓN DE PORTADOR DE CARGA $TiO_2 + hv \rightarrow h_{bv}^+ + e_{bc}^-$ (2.9)	(fs)
ATRAPAMIENTO* DEL PORTADOR DE CARGA $h_{bv}^+ + \{>Ti^{IV}OH\} \rightarrow \{>Ti^{IV}OH\}^+$ (2.10)	Rápido (10 ns)
$e_{bc}^- + \{>Ti^{IV}OH\} \leftrightarrow \{>Ti^{III}OH\}$ (2.11)	Trampa superficial (100 ps)
$e_{bc}^- + \{>Ti^{IV}OH\} \rightarrow \{>Ti^{III}OH\}$ (2.12)	Equilibrio dinámico Trampa profunda (10 ns) Irreversible
RECOMBINACIÓN DEL PORTADOR DE CARGA $e_{bc}^- + \{>Ti^{IV}OH\}^+ \rightarrow \{>Ti^{IV}OH\}$ (2.13)	Lento (100 ns)
$h_{bv}^+ + \{>Ti^{III}OH\} \rightarrow \{>Ti^{IV}OH\}$ (2.14)	Rápido (10 ns)
TRANSFERENCIA DE CARGA EN LA INTERFASE $\{>Ti^{IV}OH\}^+ + Red \rightarrow \{>Ti^{IV}OH\} + Red^+$ (2.15)	Lento (100 ns)
$e_{tr}^- + Ox \rightarrow \{>Ti^{IV}OH\} + Ox^-$ (2.16)	Muy lento (ms)

*Atrapamiento o Trapping: captura de electrones en un estado superficial del material.
 Detrapping: liberación de electrones de un estado superficial del material.

1.2.2. Cinética de reacción del proceso fotocatalítico

Son varios los parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico (Gaya y Abdullah, 2008; Hakki, *et al.*, 2016), siendo la intensidad de radiación uno de los más importantes al definir la potencia lumínica que alcanza a la superficie de un fotocatalizador por unidad de área. Esta variable es particularmente importante de monitorear cuando el experimento se realiza a escala piloto con intensidad radiativa variable.

Luego que la irradiación natural con suficiente energía para causar una efectiva fotoexcitación en el catalizador incide sobre éste, ocurren los fenómenos químicos, sin embargo, parte de la energía se pierde como calor y como consecuencia de la reflexión de la luz. En general, la eficiencia cuántica ϕ para cualquier fotocatalizador viene dada por la ecuación 1.17 (Wilke y Breuer, 1999).

$$\phi = \frac{\text{Velocidad de reacción}}{\text{Velocidad de absorción de radiación}} \quad (1.17)$$

Cuando se lleva a cabo una reacción fotocatalítica en un reactor a escala piloto, el uso del tiempo de reacción sin normalizarlo respecto a la intensidad de radiación incidente, puede llevar a conclusiones erróneas debido a que, al considerar el tiempo como variable independiente en el experimento, no se toman en cuenta las diferencias en cuanto a la incidencia de radiación sobre el reactor a lo largo del proceso (cambios en intensidad de radiación en función del tiempo, nubosidades y la distribución del flujo radiante en el reactor) (Malato, *et al.*, 2009). Una manera de resolver el problema, en primera aproximación, es introduciendo un tiempo estandarizado de iluminación considerando una radiación incidente promedio (para fotocatalizadores que absorben en el UV suele emplearse la potencia típica en el UV de un día perfectamente soleado: $I_p = 30 \text{ mW/cm}^2$) como un estándar global de irradiación UV - Visible (t_{ipw}) que viene dado por la ecuación 1.18:

$$t_{ipw,n} = t_{ipw,n-1} + \Delta t_n \frac{I^{\text{exp}}(t_n) V_i}{I_p V_T}; \quad \text{con } \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (1.18)$$

donde $t_{ipw,n}$ es el tiempo experimental normalizado y $I^{\text{exp}}(t_n)$ es el promedio de intensidad de irradiación solar medida durante un intervalo de tiempo experimental Δt_n (para uso de ecuación 2.18, ver Vargas y Nuñez, 2010). En el caso de usar fotocatalizadores que absorben radiación visible, la ecuación 2.18 se puede emplear considerando la radiación solar promedio del espectro de un día soleado: $I_p = 1000 - 1500 \text{ W/m}^2$ o algún valor que se determine o se considere representativo. La consideración en diseño de reactores fotocatalíticos puede revisarse en la literatura (Machuca-Martínez, *et al.*, 2016).

Otro factor a tener en cuenta es la naturaleza y concentración del sustrato, siendo más susceptibles a la oxidación directa las moléculas que

se adhieran más efectivamente a la superficie del fotocatalizador (Tariq, *et al.*, 2007, Gaya, 2014). Por otro lado, la concentración del sustrato orgánico influye saturando los sitios activos del catalizador desactivándolo a altas concentraciones (Araña, *et al.*, 2004, Carvajal, *et al.*, 2016). A intensidades de radiación típicas en la superficie terrestre las reacciones fotocatalíticas para la descomposición de compuestos orgánicos disueltos en agua, se pueden describir según el modelo cinético de Langmuir - Hinshelwood (L - H); básicamente se considera el establecimiento rápido del equilibrio adsorción - desorción del compuesto orgánico sobre la superficie del fotocatalizador, seguidamente la especie adsorbida participa en una reacción en la superficie con los radicales hidroxilo fotogenerados de manera consecutiva. La ley de velocidad que describe dicho comportamiento se expresa en la siguiente ecuación (1.19):

$$r = \frac{kKc}{1+Kc} \quad (1.19)$$

donde r es la velocidad de reacción, c la concentración del compuesto orgánico, k es la constante de velocidad aparente de la reacción superficial entre radicales hidroxilo y compuesto orgánico y K es la constante de equilibrio de adsorción - desorción del compuesto orgánico sobre la superficie del fotocatalizador (Vargas y Núñez, 2010; Hakki, *et al.*, 2016). De este modelo se puede apreciar que la cinética de la reacción cambia de primer orden a orden cero a medida que aumenta la concentración del sustrato, ya que cuando Kc es mucho menor a la unidad ($Kc \ll 1$), la velocidad de reacción resulta proporcional a la concentración y cuando Kc es mucho mayor a la unidad ($Kc \gg 1$), la cinética se hace independiente de la concentración, por lo cual la constante de reacción observada debe variar de manera inversamente proporcional a la concentración del contaminante ($k_{\text{obs}} = kK / (1+Kc)$). Sin embargo, esta variación es difícil de detectar ya que se obtienen líneas con apariencia de rectas cuando se grafica $\ln c$ vs. *tiempo* (Pardo, *et al.*, 2008). Si al graficar el inverso de la velocidad inicial en función del inverso de la concentración inicial se obtiene una respuesta lineal, entonces se pueden determinar las constantes de acuerdo a las relaciones: $k = 1/\text{intercepto}$ y $K = \text{intercepto}/\text{pendiente}$ (Vargas y Núñez, 2010; Gaya, 2014; Cifuentes, *et al.*, 2015; Hakki, *et al.*, 2016). Cuando se considera inicialmente un sistema multicomponente o cuando los intermediarios de reacción juegan un papel importante al ser acumulados, el modelo de Langmuir - Hinshelwood toma la siguiente forma (ec. 1.20):

$$r = \frac{kKc}{1+Kc+\sum K_i c_i} \quad (1.20)$$

donde $\sum K_i c_i$ representa la contribución de los i - ésimos componentes del sistema.

La naturaleza y concentración del fotocatalizador influyen en el proceso fotocatalítico. La morfología, el tamaño de nanopartícula y del aglomerado de partículas en suspensión afecta el desempeño de la catálisis; mientras que, altas concentraciones de catalizador dispersan la luz absorbida en la solución y de ser muy bajas, no se generan suficientes especies radicales para llevar a cabo la fotocatalisis (Chun, *et al.*, 2000; Ding, *et al.*, 2005). Por último, el pH de la solución en reacciones fotocatalíticas define la carga de la superficie del catalizador y tanto el tamaño como la forma de los agregados. Por ejemplo, cambios en el pH pueden resultar en una mejora de la eficiencia en la remoción fotocatalítica de contaminantes en presencia de TiO_2 por afectación de la velocidad de reacción o los estados adsorbidos sobre el fotocatalizador, por lo que la influencia del pH para dicho semiconductor ha sido ampliamente estudiada (Wang, 2007; Mrowetz y Selli, 2006; Mansilla, *et al.*, 2006; Vargas y Núñez, 2009).

1.3. Fotocatálisis heterogénea basada en Bi_2WO_6 .

Intentando superar las limitaciones de semiconductores como el TiO_2 en cuanto al aprovechamiento del rango visible del espectro solar, se han combinado múltiples cationes para formar óxidos de la familia Aurivillius (de la forma $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$, donde A = Ca, Sr, Ba, Pb, Bi, Na, K y B = Ti, Nb, Ta, Mo, W, Fe) por sus propiedades únicas y potenciales aplicaciones.

Las fases Aurivillius consisten en empaquetamientos de láminas de óxido de bismuto (Bi_2O_2)²⁺ y bloques de perovskita ($\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$)²⁻ que contienen desde 1 hasta 5 (*n*) capas octaédricas (Kendall, *et al.*, 1996). Estos óxidos, descubiertos por Bengt Aurivillius a comienzos del siglo pasado, son de interés debido a la anisotropía de sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas, además de poseer una elevada temperatura de Curie (T_c) siendo potenciales condensadores, transductores electromecánicos y detectores de radiación infrarroja. La conformación de su estructura cristalina es la responsable de sus propiedades físicas, teniendo ésta una simetría especular perpendicular al eje que separa a los octaedros con centro en la posición A si *n* es par y con el centro ubicado en la posición B si *n* es impar, y los octaedros divididos por el plano especular (Lasca, 2012).

El más sencillo de estos óxidos con un *n* = 1 es el Bi_2WO_6 , que resulta típicamente en una nanoestructura del tipo nanohojuelas, es de sencilla preparación, alta estabilidad y excelente actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz solar, que se ha constituido como un catalizador de alto interés en el ámbito de la fotocatalisis heterogénea y la química ambiental (Shang, *et al.*, 2008). Este sólido, que además es un semiconductor con una energía interbandas de 2,5 eV, la cual le confiere actividad fotoquímica bajo irradiación en el rango visible del espectro electromagnético, tiene

una estructura cristalina ortorrómbica debido a la celda unitaria del cristal mostrada en la Figura 2 (Xu, *et al.*, 2009, Shang, *et al.*, 2008, Zhang y Zhou, 2012, Wolfe y Newnahm 1969, Lv, *et al.*, 2016).

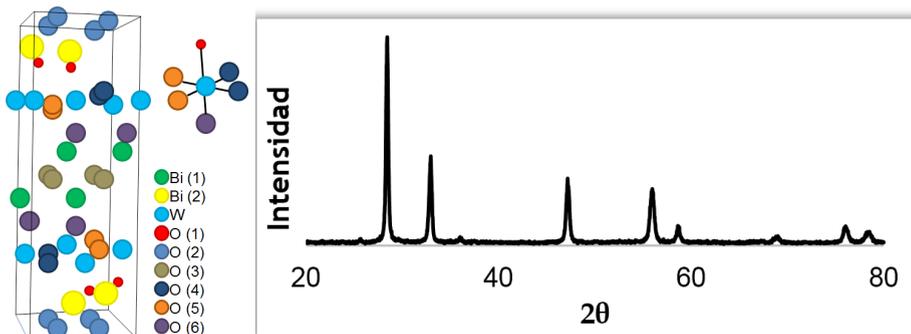


FIGURA 2. Esquema de la celda unitaria del Bi_2WO_6 y espectro de Difracción de Rayos X.

Esta estructura puede ser descrita como un empaquetamiento de láminas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ separadas entre sí por capas de octaédrico. Tres enlaces diferentes Bi(1)-O(3) y tres Bi(2)-O(2) constituyen las capas de Bi_2O_2 , mientras que, los octaedros de WO_6 se conectan meridionalmente por los oxígenos O(1) y O(6) y ecuatorialmente conectados por los oxígenos O(4) y O(5). Además, las cavidades dentro de los octaedros están ocupados por átomos de W (Gupta y Luthra, 2011).

1.3.1. Síntesis del Tungstato de Bismuto

La mezcla de una sal de tungstato y una de bismuto a pH=7 y con agitación controlada durante una (1) hora da lugar a partículas amorfas de tungstato de bismuto con baja o nula actividad fotocatalítica (Zhang, *et al.*, 2011, Zhang, *et al.*, 2005). En consecuencia, se han estudiado maneras de sintetizar nanoestructuras de tungstato de bismuto con alta área superficial y pequeño tamaño de partícula, ya que, se ha observado que la brecha de banda de las nanopartículas aumenta con el decrecimiento en el tamaño, resultando en un mayor potencial fotocatalítico y algunos cambios en otras propiedades ópticas (Zhang y Zhou, 2012).

El método más comúnmente empleado para la síntesis de nanopartículas de Bi_2WO_6 es por vía hidrotérmica para obtener nanohojuelas con morfología laminar. Esto se hace en un reactor autoclave a una temperatura constante no menor a 120°C , bajo estas condiciones se logra controlar tanto forma

como tamaño de partícula. Se ha estudiado el proceso de crecimiento de las nanohojuelas por observación directa de la morfología mediante Microscopía Electrónica de Transmisión a diferentes tiempos de reacción, observándose que nanohojuelas pequeñas crecen por nucleación agregativa de nanopartículas pequeñas pero irregulares (Zhang y Zhou, 2012).

Hang y colaboradores en el 2005 estudiaron el mecanismo de formación de las nanohojuelas de Bi_2WO_6 (Zhang, *et al.*, 2005), notando que, al comienzo, ocurre la formación de pequeños núcleos cristalinos en un medio sobresaturado, seguida del crecimiento del cristal donde partículas de mayor tamaño crecen en función de las más pequeñas, esto debido a diferencias en la solubilidad entre las partículas de acuerdo a la ley de Gibbs - Thomson (Visintin, 1996). También es importante destacar que las cadenas de octaedros de tungstato juegan un rol fundamental en el crecimiento anisotrópico al conferirle un alto potencial químico a las caras de las hojuelas. Luego, como el crecimiento en dos dimensiones se lleva a cabo si el potencial químico de las dos superficies es mayor que el del resto, la formación de las nanoestructuras tiene lugar en forma de nanoplacas a lo largo del plano a-b, el cual resulta ser el más favorecido energéticamente. Otros autores han encontrado estructuras tipo flor para el Bi_2WO_6 , las mismas involucran agregación y coalescencia posterior a la fase de crecimiento (Zhang, *et al.*, 2007). También se ha encontrado que, partiendo de diferentes sales precursoras con aniones poliméricos, se puede variar la morfología de la nanopartícula (Shang, *et al.*, 2008). Si el lector se encuentra interesado sobre los detalles de los métodos de síntesis para nanoestructuras de Bi_2WO_6 , se le recomienda revisar la siguiente selecta literatura: para Bi_2WO_6 (Zhang, *et al.*, 2012, Shang, *et al.*, 2008, Zhang, *et al.*, 2005, Zhang, *et al.*, 2017, Ren, *et al.*, 2009, Zhang, *et al.*, 2011, Zheng, *et al.*, 2017) y para materiales compuestos de Bi_2WO_6 (Yan, *et al.*, 2017; Yang, *et al.*, 2017; Zheng y Zhengbo, 2017). De ahora en adelante la discusión del presente trabajo con respecto al Bi_2WO_6 , se centrará sobre los aspectos fenomenológicos de procesos fotoelectroquímicos basados en estructuras sintetizadas por vía hidrotérmica, las cuales presentan la mayor actividad catalítica reportada.

1.3.2. Tungstato de bismuto como fotocatalizador

Se ha demostrado que nanoestructuras basadas en Bi_2WO_6 , además de tener aplicaciones en la conversión de energía solar (Madriz, *et al.*, 2014a), poseen una amplia aplicación en la destoxificación solar de efluentes al presentar un excelente desempeño fotocatalítico para la degradación de contaminantes como la rodamina B (Zhang, *et al.*, 2005), la malaquita verde (Chen, *et al.*, 2012), el benceno (Chen, *et al.*, 2010), el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Pei y Chu, 2013) y el 4 - clorofenol (Madriz, *et al.*, 2014b).

Este catalizador ha demostrado tener interesantes propiedades físicas como piezoelectricidad ferroeléctrica, piroelectricidad y susceptibilidad dieléctrica no lineal (Zhang y Zhou, 2012). La degradación de compuestos orgánicos con evolución de O_2 bajo irradiación de luz visible ha atraído el interés de numerosos investigadores sobre este compuesto. Adicionalmente, se ha reportado la mineralización de contaminantes como el $CHCl_3$ y el CH_3CHO bajo radiación visible en presencia del tungstato de bismuto (Tang, *et al.*, 2004).

Otros autores han evaluado la degradación fotoinducida del 4 - clorofenol con el nanocatalizador Bi_2WO_6 y han encontrado que la reacción sigue una cinética de *pseudo* primer orden, donde la constante de velocidad observada depende inversamente de la concentración del compuesto orgánico (Shang, *et al.*, 2010). Esto último originó un desarrollo cinético detallado de esta reacción, determinándose que la cinética de la mineralización de este compuesto fenólico es definida por la concentración en la superficie de acuerdo al mecanismo de L - H. (Madriz, *et al.*, 2014b).

La generación de radicales oxidantes cuando se forma el par electrón - hueco en el semiconductor, que posteriormente servirán para degradar al compuesto, se lleva a cabo si el medio es acuoso por la formación de radicales superóxido ($O_2^{\cdot-}$) e hidroxilo (OH^{\cdot}), con una capacidad oxidativa diferente (definida por sus potenciales de oxidación), teniendo el segundo mayor poder oxidante que el primero. Fu y colaboradores (Fu, *et al.*, 2005) sostuvieron que la degradación de rodamina B depende del tipo de radical generado, y lo último es determinado por las propiedades de superficie resultantes de la síntesis del fotocatalizador.

Saison y colaboradores (Saison, *et al.*, 2013), por su parte, plantearon que el radical hidroxilo es el que se origina en la degradación de este mismo compuesto. Ellos proponen que, dado que las parejas redox OH^{\cdot}/H_2O y $O_2/O_2^{\cdot-}$ tienen un potencial versus el electrodo estándar de hidrógeno de 2,38 eV y -0,33 V respectivamente en agua (Bard, *et al.*, 1985), un fotocatalizador que sea capaz de formar estos radicales bajo irradiación UV debe tener una diferencia termodinámica espontánea entre estos dos potenciales y los respectivos valores asociados a su banda de valencia y su banda conducción. Luego, dependiendo de la posición relativa de las bandas, el tungstato de bismuto podría ser capaz de generar uno de los dos radicales en la región del visible, siendo el OH^{\cdot} el radical observado según estudios de resonancia paramagnética de electrones (Saison, *et al.*, 2013) y con reacción específica con moléculas atrapa - radicales (Tatá, 2014).

La posición de la banda de valencia y de conducción del Bi_2WO_6 se puede estimar según el modelo de Mulliken (Butler, *et al.*, 1978), ver las ecuaciones 1.21 y 1.22:

$$E_{bv} = X - E^e + \frac{E_g}{2} \quad (1.21)$$

$$E_{bc} = X - E^e - \frac{E_g}{2} \quad (1.22)$$

donde X se refiere a la electronegatividad de Mulliken de diferentes átomos que componen el material, E^e la energía del electrón libre ($E^e = 4.5 \text{ V vs. EEH}$) y E_g la energía interbandas del semiconductor (determinado experimentalmente por espectroscopía de reflectancia UV-Visible y la teoría de Kubelka - Munk). En la literatura se considera la corrección del potencial de las bandas de valencia y conducción con el pH del medio en referencia al punto de carga cero del nanomaterial en un determinado electrolito (Sun y Wang, 2014; Xu y Shoonen, 2000). Para el Bi_2WO_6 sintetizado por el método hidrotérmico, arroja valores de $3,15 \text{ V}$ y $0,25 \text{ V}$ (vs. EEH) para la banda de valencia y de conducción respectivamente (Saison, *et al.*, 2013). Calculando estos mismos valores, se puede comparar el Bi_2WO_6 con el TiO_2 como se muestra en la Figura 3.

Lo anterior constituye una evidencia de que, si bien los electrones tienden a recombinarse con mayor facilidad en el tungstato de bismuto dada la cercanía de sus bandas, los radicales $\text{OH}\cdot$ son los generados en este proceso y, dado que la E_g es menor relativa a la del TiO_2 , esto puede ocurrir en la región del visible sobre el Bi_2WO_6 .

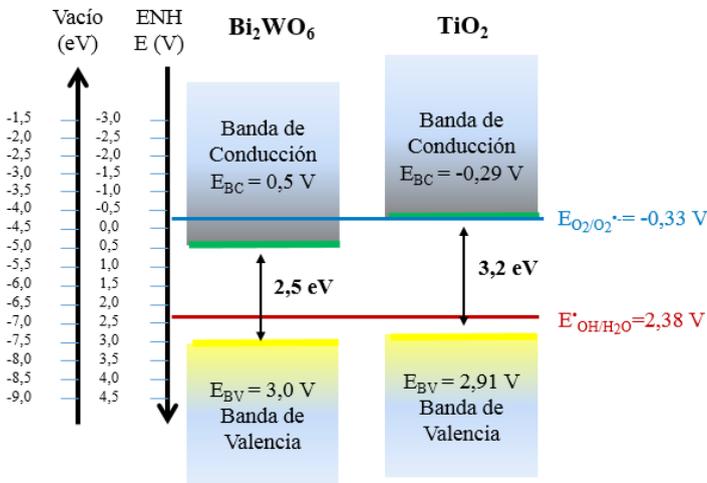


FIGURA 3. Posiciones de las bandas de valencia y de conducción del TiO_2 y el Bi_2WO_6 comparados con los potenciales de los pares redox de $\text{OH}\cdot/\text{H}_2\text{O}$ y $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$.

Un aporte importante de las investigaciones realizadas en torno al desempeño fotocatalítico del tungstato de bismuto es que puede modularse la eficiencia en la generación de radicales dependiendo del método de síntesis. Recientemente Lv y colaboradores demostraron que, introduciendo vacancias de oxígeno mediante el método de reducción controlada de hidrógeno, la fotorrespuesta del catalizador se extendía de 450 nm a más de 600 nm y la actividad fotocatalítica aumentaba 2,1 veces respecto al tungstato de bismuto original. Tanto el aumento en el rango de la fotorrespuesta como la mejora de la fotoactividad se atribuyeron a las vacancias de oxígeno en la superficie, debido a la superposición de estos estados con la banda de valencia, que resultó en un aumento del máximo de energía de dicha banda y un ensanchamiento de la misma (Lv, *et al.*, 2016).

En relación a la síntesis hidrotérmica, Madriz y colaboradores demostraron en 2014 que pueden obtenerse buenos resultados en la degradación de compuestos recalcitrantes como el 4 - clorofenol. Para ello estudiaron los efectos de la concentración inicial de 4 - clorofenol en la cinética de la mineralización de este compuesto sobre Bi_2WO_6 , demostrando que la degradación podía ser descrita por el mecanismo de L - H. Además, se verificó mediante técnicas cromatográficas y espectroscópicas, la presencia de 4 - benzoquinona y ácido maleico como productos principales de la reacción, que aumentaban en la primera etapa y luego se oxidaban por completo. Estudios de la demanda química de oxígeno (DQO) y de la producción de CO_2 , demostraron que la mineralización fotocatalítica del compuesto fenólico era posible en un amplio rango de concentraciones (Madriz, *et al.*, 2014b).

1.3.3. Modificación de semiconductores

1.3.3.1. Caso TiO_2 .

Recientemente la investigación en semiconductores con actividad fotocatalítica se ha enfocado en el desarrollo de materiales activos en la región del visible como fotocatalizadores sensibilizados con colorantes o dopados con metales y no metales (Schneider, *et al.*, 2014; Hakki, *et al.*, 2016). Se han estudiado óxidos metálicos binarios compuestos por cationes metálicos con configuraciones electrónicas d^n y ns^2 y se ha observado la disminución de la energía interbandas que se traduce en una mayor absorción en el visible. Sin embargo, estos compuestos han mostrado inconvenientes debido a transiciones electrónicas poco favorables como resultado de acoplamientos entre los estados s de los cationes y p de los aniones (Zhang y Zhu, 2012).

En la búsqueda de un mejor aprovechamiento de la luz solar para la fotocatalisis, se han empleado diversas estrategias para aumentar la captación de los electrones y disminuir la recombinación de pares electrón - hueco. Esto se ha hecho de la siguiente manera: 1) optimizando la velocidad de la reacción redox, por ejemplo, agregando captadores de electrones y 2) modificando la estructura y composición del catalizador (Hakki, *et al.*, 2016). Tanto el dopaje con no metales como con metales y la modificación superficial con colorantes o moléculas orgánicas corresponde a la segunda de estas dos aproximaciones en cuanto a la mejora de la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas. El codopaje con elementos diferentes en la estructura de un semiconductor también ha demostrado introducir mejoras en cuanto a la eficiencia del proceso fotocatalítico, esto se debe fundamentalmente al efecto sinérgico entre los elementos dopantes que promueven la absorción en el espectro visible y facilitan la separación de pares electrón - hueco (ver Figura 4) (Banhemann, *et al.*, 1987, Scheneider, *et al.*, 2014).

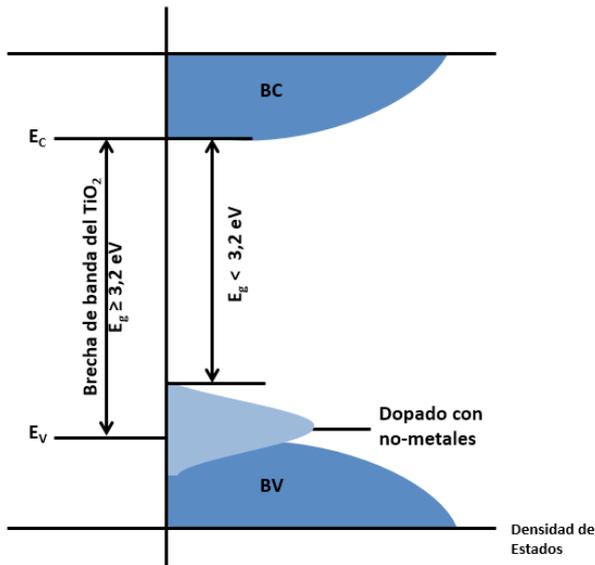


FIGURA 4. Bandas de energía nuevas en TiO_2 dopado con no metales, resultando en la posibilidad de absorción de fotones con energías correspondientes a la región del visible.

1.3.3.1.1. Dopaje con metales

La modificación de semiconductores con metales nobles, por lo general hace que estos exhiban una mejora en cuanto a su actividad fotocatalítica promovida por una transferencia de carga más eficiente. Esta mejora suele

atribuirse a la transferencia de huecos fotogenerados a la superficie y la migración simultánea de los electrones al seno del semiconductor (Schneider, *et al.*, 2014).

El uso de metales como el platino en fotocatalisis ha demostrado mejorar las propiedades fotocatalíticas de semiconductores como el TiO_2 (Vesely, *et al.*, 1991; Izumi, *et al.*, 1980). Se cree que la presencia de islas de platino en contacto con partículas de TiO_2 disminuyen la energía interbandas, permitiendo un mejor aprovechamiento de la luz visible, y permite la transferencia de electrones a través de la juntura metal/semiconductor, equilibrando los niveles de Fermi, incrementando la acidez de la superficie del TiO_2 y estabilizando la formación de vacancias durante el tratamiento térmico de materiales sintetizados vía sol - gel (Jaffrezic-Renault, *et al.*, 1986; López, *et al.*, 1997; Sánchez, *et al.*, 1996).

En un estudio más detallado, Choi y colaboradores evaluaron el efecto del dopaje de 21 metales en TiO_2 observando que dopando con Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} y Rh^{3+} la fotorreactividad mejoraba significativamente en cuanto a procesos oxidativos y reductivos mientras que dopando con Co^{3+} y Al^{3+} el dopaje disminuía la fotorreactividad, la cual parecía tener que ver con la concentración del dopante, los niveles de energía de los mismos dentro de la estructura cristalina, la configuración *d* de los metales, su distribución, la concentración de donadores de electrones y la intensidad de luz empleada (Choi, *et al.*, 1994).

Se le recomienda al lector revisar la referencia de Bloh y colaboradores para estudiar el complejo escenario de la modificación con metales (Bloh, *et al.*, 2012). Estos autores básicamente desarrollaron un modelo para entender el efecto de la cantidad de dopante y el tamaño del nanomaterial, estos parámetros definen la actividad fotocatalíticas de dichas modificaciones. La verificación experimental resulta particularmente interesante.

1.3.3.1.2. Dopaje con no metales

Si bien el dopaje con metales es particularmente útil para inducir un desplazamiento espectral de la energía absorbida, la presencia de estos centros metálicos reduce la estabilidad térmica de los semiconductores, introducen centros de recombinación adicionales y encarecen el material. El empleo de no metales como el nitrógeno para dopaje de semiconductores ha demostrado inducir la absorción en visible de semiconductores como el TiO_2 y mejorar su eficiencia fotocatalítica (Jie, *et al.*, 2012).

El dopaje con no metales se ha realizado principalmente con N, C, F B y algunos otros elementos con radios atómicos similares al del átomo de O (Zaleska, 2008). En el dopaje con nitrógeno, por ejemplo, empleando como

precursores compuestos como urea, trietilamina, tiourea o hidracina, se ha logrado observar una mejora en la fotodegradación del 2,4 - diclorofenol cuando el N se encuentra en el seno del semiconductor (Xing, *et al.*, 2009). El boro también se ha estudiado en el dopaje de TiO_2 con fines fotocatalíticos y se ha predicho que el dopaje con este material induciría un desplazamiento hacia el rojo del espectro electromagnético en cuanto a absorción, como resultado de una superposición de los orbitales más disponibles del B con los electrones $2p$ del O. Sin embargo, estudios posteriores reportaron que la incorporación de B en el cristal de TiO_2 induce un desplazamiento hacia el azul debido al decrecimiento en el tamaño del cristal de TiO_2 dada la presencia de B durante el crecimiento del mismo (Schneider, *et al.*, 2014).

También se ha estudiado la actividad fotocatalítica de TiO_2 dopado con fósforo para degradar p - nitrofenol mediante el soporte del catalizador sobre un electrodo de disco rotatorio y siguiendo el progreso de la mineralización con técnicas para degradación de orgánicos, estos estudios se han comparado con otros similares obtenidos con TiO_2 sin modificar y se ha encontrado que la modificación con 1,14 % de fósforo aumenta tanto la constante de equilibrio aparente como la constante de Langmuir - Hinshelwood en 2,3 y 1,89 veces, respectivamente, incrementando la constante total de degradación ($k_{\text{obs}} = kK/A_{\text{BET}}$) 3,58 veces en comparación a la del semiconductor sin modificar. El efecto sinérgico de las constantes L - H reduce el tiempo de vida media del p - nitrofenol en el estudio con TiO_2 - P bajo iluminación, a casi la mitad del valor obtenido con TiO_2 sin modificar, lo que hace a este material apto para degradar contaminantes en agua, y además provee el uso efectivo de la técnica del electrodo de disco rotatorio con el modelo cinético basado en el transporte con reacción superficial, para evaluar el desempeño catalítico en la descomposición de compuestos orgánicos con alta adsorción sobre un semiconductor fotoactivado (Méndez, *et al.*, 2015).

La modificación de TiO_2 con no metales quizás es una de las estrategias de modificación más prometedoras, las eficiencias fotocatalíticas resultan aumentadas en varios órdenes de magnitud, se resume que el dopaje con N, C y S trasladan la fotoactividad hacia la región visible del espectro y el nanomaterial modificado presenta buena estabilidad (Zaleska, 2008). La modificación con B y P a baja proporción resulta en inhibición de los procesos de recombinación, aumentado la eficiencia de conversión de energía del nanomaterial. Adicionalmente, se han observado mejoras en las propiedades de la interfase y en la cinética de la reacción sobre TiO_2 - P (Méndez, *et al.*, 2015). Para detalles de estrategias de diseño de modificaciones en estos materiales se recomienda revisar la siguiente literatura: (Schneider, *et al.*, 2014).

1.3.3.1.3. Modificación superficial con colorantes

La fotosensibilización con colorantes de semiconductores que no absorban radiación visible consiste en un método conveniente que extiende la respuesta en fotocatalisis mediante la adsorción de un colorante a la superficie de éste. De esta manera, la molécula adsorbida absorbe luz visible alcanzando un estado excitado que la hace capaz de transferir electrones a la banda de conducción del semiconductor (Vinodgopal y Kamat, 1995). El tipo de interacción entre el sensibilizador y el semiconductor determina cuál de los estados excitados participa en el proceso, siendo el estado singlete excitado el principal cuando el colorante actúa fuertemente con la superficie del semiconductor, pero si la interacción es débil, el triplete excitado es el que participa en la inyección de carga (Patrick y Kamat, 1992). Entre los sensibilizadores más eficientes se encuentran los derivados funcionalizados de los complejos de rutenio (II) con bipyridina (Falaras, 1998). La sensibilización de TiO_2 con oxazinas, eritrosina-B, eosina, clorofilina y ftalocianinas también ha sido estudiada (Wang, *et al.*, 1997). Chen y colaboradores (Chen, *et al.*, 1997) usaron el potencial de oxidación del colorante y la energía del máximo de absorción para calcular la energía de los niveles HOMO y LUMO a fin de establecer la factibilidad desde el estado singlete a la banda de conducción del TiO_2 .

Más recientemente, Vargas y colaboradores (Vargas, *et al.*, 2014) estudiaron la modificación de TiO_2 con ftalocianina tetrasulfónica ácida de cobre (II) para su empleo como catalizador durante la mineralización fotoinducida de diclorvos con radiación visible. De esta manera, encontraron que existe más de un modo de interacción de la ftalocianina con el semiconductor y que la velocidad de reacción variaba en forma de campana con la concentración de diclorvos, debido a la competición con el oxígeno singlete disuelto formado en el proceso. Para entender la interacción entre el TiO_2 y colorantes porfirínicos en medios bifásicos, Madriz y colaboradores realizaron estudios sobre la actividad fotocatalítica con TiO_2 , citrato de titanio (III) y tetrafenil porfirina de cinc (II) en sus diversas combinaciones empleando microemulsiones agua en aceite y aceite en agua, para la degradación de 4 - clorfenol, revelando que la transferencia electrónica heterogénea se favorece por la radiación solar y ocurre un efecto sinérgico en la degradación del orgánico cuando están presentes alguno de los compuestos de titanio junto con la porfirina, esto se debe a que dentro de las gotas de la microemulsión (nano - reactor) los compuestos se encuentran confinados favoreciendo su interacción y los efectos reactivos luego de la iluminación (Madriz, *et al.*, 2011; Madriz, *et al.*, 2016). En la Figura 5 se muestran los procesos primarios de reacción llevados a cabo en un semiconductor general sensibilizado con un colorante organometálico.

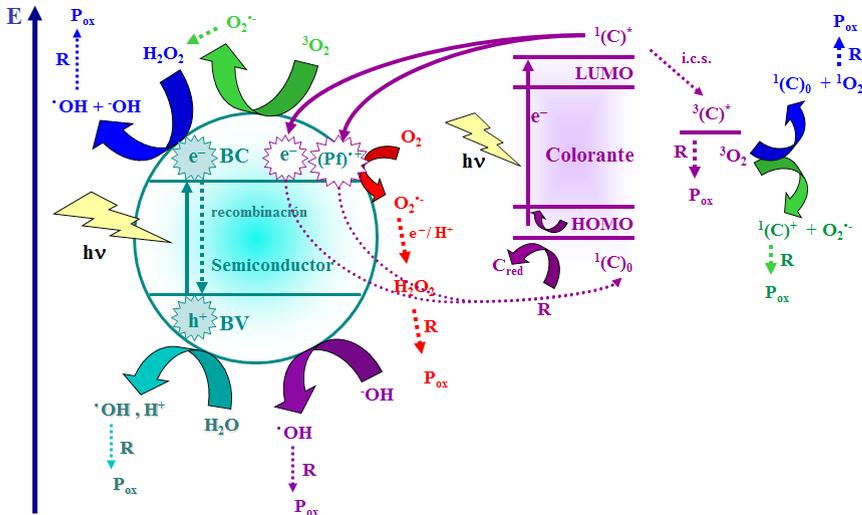


FIGURA 5. Procesos primarios para fotocatalisis con sensibilización.

1.3.3.1.4. Modificación superficial con cables moleculares

Sobre las consecuencias de la modificación de nanopartículas de TiO_2 con moléculas que permiten deslocalización eficiente de portadores de carga hay dos contribuciones recientes (Núñez, *et al.*, 2014; Núñez, *et al.*, 2016). En ambos aportes se describen y discuten las consecuencias sobre los fenómenos fotoelectrocatalíticos de la modificación de nanopartículas de TiO_2 con moléculas orgánicas tipo benzaldehídos *p*-sustituidos. Esta línea de investigación surgió inspirada en el mecanismo de la visión, pues al incidir la luz en el ojo se activa la fotoisomerización del retinal (*cis* y *trans*), dando inicio a la deslocalización de electrones en el sistema altamente conjugado, generando el efecto de transmisión de información al convertir eficientemente la energía luminosa. Por ello, en los trabajos de investigación se evaluó la posibilidad de adsorber específicamente sobre TiO_2 moléculas que pudieran deslocalizar a los electrones fotogenerados, retardando así los fenómenos de recombinación de portadores de carga en la superficie. Debido a ello, a dichas moléculas se les denominó "cables moleculares". La modificación se logró por adsorción química en equilibrio induciendo cambios en el pH de la solución, para garantizar la formación de un acetal quimisorbido, posteriormente, se demostró que el retardo en el decaimiento de fotopotencial a circuito abierto observado sobre electrodos compuestos por dichos materiales, se correlaciona linealmente con la constante cinética medida para la oxidación fotocatalítica de 4 - nitrofenol usando como catalizador el TiO_2 modificado,

en suspensión acuosa. Se observó una correlación estructura - reactividad entre el benzaldehído que modificó al TiO_2 y el tiempo de vida media del fotopotencial a circuito abierto; y ensayos espectroelectroquímicos indicaron que la deslocalización de los electrones fotogenerados hacia la molécula orgánica fue posible. Los resultados cinéticos se interpretaron según las curvas de activación de la teoría de Marcus, encontrándose que, se puede modular el proceso fotocatalítico controlando la transferencia electrónica desde el “cable molecular” hacia un aceptor de electrones en el electrolito.

En este sentido, Núñez y colaboradores (Núñez, *et al.*, 2014) encontraron que el enlace químico debido a la formación de un acetal, producida cuando los OH superficiales del TiO_2 (TiO_2 - OH) entran en contacto con benzaldehídos en solución acuosa, crea un flujo de electrones del semiconductor al complejo orgánico; esto último en contraste con el flujo electrónico desde el complejo orgánico hasta el semiconductor que tiene lugar durante la fotosensibilización superficial con, por ejemplo, colorantes. También, a través de la correlación estructura - reactividad de Hammett, encontraron que, en general, esto ocurre en mayor medida cuando los sustituyentes del benzaldehído tienen parámetros positivos de σ_{Hammett} (grupos atractores). La formación del acetal la identificaron a través de FTIR mediante la desaparición de la banda del carbonilo, y con medidas de decaimiento de potencial a circuito abierto fue posible determinar el tiempo de vida del electrón, viendo que el decaimiento del electrón excitado se inhibe a 1 segundo cuando aumenta la capacidad de deslocalización del mismo por parte de la molécula orgánica. De esta manera pudieron observar:

- La formación de acetales por la reacción del TiO_2 - OH con el aldehído (quimisorción controlada y específica).
- El retraso de la recombinación con el electrolito inducida por la modificación del semiconductor.
- Que los grupos atractores de electrones *p* - sustituidos en el benzaldehído anclado sobre el fotocatalizador, estabilizan los electrones en exceso sobre la banda de conducción, por la deslocalización en los enlaces de la molécula orgánica.
- Que los compuestos orgánicos anclados al TiO_2 actúan como “cables moleculares” transportando fotoelectrones a la solución y aumentando la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea (ver Figura 6).

La combinación de estas observaciones se traduce en una mejora importante en las degradaciones fotocatalíticas de contaminantes, capaces de romper los enlaces carbono - carbono. Cálculos realizados por Núñez y colaboradores sobre la reacción del benzaldehído con un clúster de diez miembros de TiO_2 muestran que, cuando los OH son vecinales, la formación

de un acetal estable no es favorable comparada con la formación del acetal por el ataque de OH geminales. También muestran que el acetal + H_2O formado es más estable que el benzaldehído + TiO_2 .

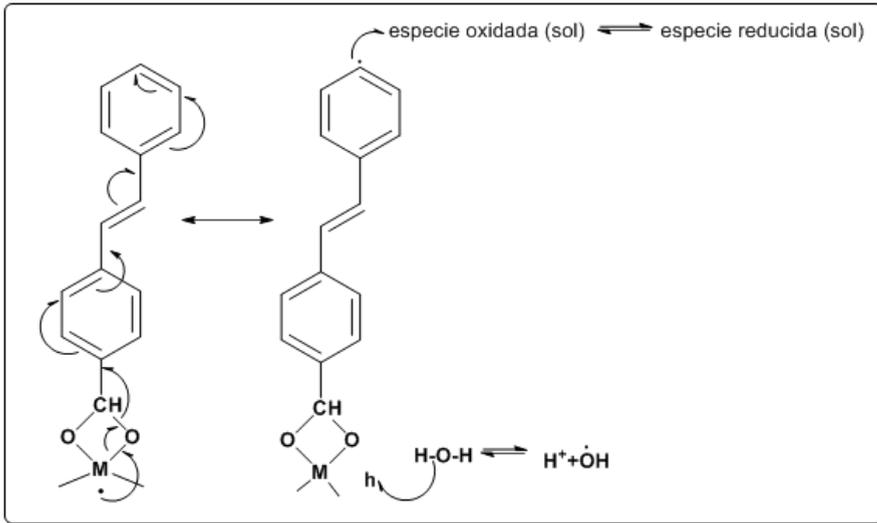


FIGURA 6. Transferencia del electrón a la solución desde la estructura orgánica y la reducción del agua en el hueco de la banda de valencia del semiconductor.

La modificación de TiO_2 con benzaldehídos sustituidos en posición *para* resulta en una nueva gama de fotocatalizadores que degradan materia orgánica de una manera más efectiva respecto al semiconductor aislado, ya que el decaimiento lento del electrón disminuye la recombinación electrón - hueco y, por ende, las constantes de velocidad de la fotodegradación aumentan de la misma manera. La modificación superficial descrita puede cambiar el potencial de reducción de la banda de conducción ya que el electrón fotogenerado puede estabilizarse en la estructura orgánica y, en consecuencia, esta última podría actuar tanto como un cable molecular que transporta carga a la solución o como un buen material capacitivo según sea el caso.

1.3.3.2. Caso Bi_2WO_6 .

Una de las principales limitaciones en la fotocatálisis con tungstato de bismuto es la velocidad de recombinación de los portadores de cargas cuya

cinética es más rápida que las reacciones redox superficiales. La modificación de dicho semiconductor de manera que se maximice la eficiencia fotocatalítica por inhibición en los procesos recombinatorio es el propósito de gran parte de la investigación reciente en torno a este fotocatalizador.

1.3.3.2.1. Dopaje con metales

El dopaje con metales de transición como el molibdeno se ha evaluado para la degradación de la rodamina B, observándose una mejora en la eficiencia de la fotocatálisis en microesferas de Mo - Bi₂WO₆ con una razón atómica Mo - W de 0,05 debido a que los defectos y la energía interbandas decrecen con el dopaje (Song, *et al.*, 2011). El codopaje de Bi₂WO₆ con N y Mo también fue investigado, observándose una reducción de 0,19 eV de la brecha de banda y requiriéndose una menor energía para llevar a cabo los procesos oxidativos (Lai, *et al.*, 2013).

Otra estrategia para mejorar la actividad fotocatalítica del Bi₂WO₆ fue llevada a cabo por Zhijie Zhang y colaboradores, quienes diseñaron un fotocatalizador de Bi₂WO₆ con Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂ donde este agente luminiscente emitía luz ultravioleta bajo irradiación visible y demostraron que el nuevo catalizador mostraba una mejor actividad fotocatalítica debido a este efecto de conversión de energía (Zhang, *et al.*, 2011).

En general el material resultante de la modificación con metales resulta con actividad fotocatalítica favorable, sin embargo deben diseñarse estrategias para inhibir los procesos de fotocorrosión.

1.3.3.2.2. Dopaje con no metales

El dopaje del tungstato de bismuto con elementos no metálicos como N ha demostrado ser prometedor no sólo para aumentar el rango de absorción de luz en la región visible, sino también para inhibir la recombinación de los pares electrón - hueco incrementando la velocidad de transferencia de los electrones fotogenerados a la superficie del catalizador que podría estar ligada a la mejora en la eficiencia de la actividad fotocatalítica (Shang, *et al.*, 2008). La mejora en la respuesta en el visible de la fotocatálisis está relacionada con que el dopaje con nitrógeno resulta en la formación de un nivel de energía dopante en el fondo de la banda de conducción del Bi₂WO₆. La energía interbandas más pequeña del N - Bi₂WO₆ genera el efecto mencionado anteriormente que fue aprovechado por Zhang y colaboradores (Zhang, *et al.*, 2012) para sintetizar heteroestructuras de TiO₂/N - Bi₂WO₆, en la cual, la interacción entre ambos semiconductores genera un efecto sinérgico donde

los electrones de la banda de conducción del TiO_2 se transfieren a la del N - Bi_2WO_6 debido a la unión de los campos eléctricos internos entre los dos materiales. Luego, la separación efectiva de la carga fotoinducida, provee radicales libres más activos que posteriormente participan en la degradación del compuesto orgánico en solución.

El dopaje de Bi_2WO_6 con flúor también ha arrojado resultados favorables en este sentido. Fu y su equipo de trabajo (Fu, *et al.*, 2008) estudiaron en conjunto el poder fotodegradativo de Bi_2WO_6 fluorado sobre rodamina B bajo irradiación solar simulada y observaron una mejora en la eficiencia fotocatalítica debida posiblemente a que el F en la superficie del catalizador servía como trampa de electrones que mejoraba la transferencia electrónica en la interfase. Además, también se pudo determinar que la fluoración del Bi_2WO_6 promovía la acidez de la superficie, lo cual podría contribuir con una mayor fotoactividad (Zhang, *et al.*, 2011).

La modificación de Bi_2WO_6 al igual que en el TiO_2 resulta sumamente prometedora, las eficiencias fotocatalíticas resultan aumentadas en varios órdenes de magnitud, para detalles de estrategias de diseño de modificaciones en estos materiales se recomienda revisar la siguiente literatura: (Schneider, *et al.*, 2014).

1.3.3.2.3. Modificación superficial con colorantes

Zhang y colaboradores realizaron un prometedor estudio donde adsorbieron sobre Bi_2WO_6 una ftalocianina de cobre, logrando modificar el espectro del material para una absorción de radiación a todas las frecuencias de la región ultravioleta, visible e infrarrojo cercano del espectro solar. Encontraron que la sensibilización fue efectiva al lograr valores de conversión de rodamina B y fenol (bajo irradiación a 620 nm) representativamente, esto resultó muy superior a los obtenidos usando Bi_2WO_6 (bajo irradiación a $\lambda < 450$ nm) (Zhang, *et al.*, 2013). Este tipo de estrategias resulta prometedora, pero requiere evaluar la estabilidad de los colorantes empleados.

1.3.3.2.4. Modificación superficial con cables moleculares

La modificación superficial del tungstato de bismuto es una línea de investigación que a la fecha no se ha desarrollado ampliamente. Sin embargo, con la intención de retrasar la recombinación de portadores de carga para incrementar la eficiencia cuántica de la fotocatalisis se han desarrollado nuevos catalizadores a base de tungstato de bismuto con estructuras con conjugaciones π como C_{60} , polianilina, grafito y grafeno (Zhang y Zhou, 2012).

Por otro lado, la modificación con cables moleculares en TiO_2 resulta una línea de investigación muy reciente, todavía no se repostan estudios de implementación para el Bi_2WO_6 . La posibilidad de inhibir la recombinación en un fotocatalizador que ha demostrado ser activo en parte de la región visible del espectro solar, hace llamativo evaluar la factibilidad de llevar a cabo la modificación del Bi_2WO_6 con benzaldehído y *trans*-4-estilbencarboxaldehído (4SC) (Figura 6), estructuras con conjugaciones π capaces de deslocalizar el electrón fotogenerado. Esto parece plausible dado que existen evidencias de que este fotocatalizador posee uno de los requisitos fundamentales para la formación de acetales en su superficie, que es la presencia de OH superficiales (Yu, *et al.*, 2005, Saison, *et al.*, 2011).

Entre las primeras evidencias espectroscópicas de la existencia de grupos OH en las nanohojuelas de Bi_2WO_6 , están los estudios de Yu y colaboradores, quienes mediante espectroscopía IR de muestras de Bi_2WO_6 calcinadas a 100, 400, 500, 600 y 700 °C, identificaron la persistencia de una banda a 1640 cm^{-1} atribuida a los grupos hidroxilo, excluyendo la posibilidad de que dicha señal se debiese a moléculas de agua en el polvo del tungstato de bismuto (Yu, *et al.*, 2005). Más recientemente, Lv y colaboradores en 2016 determinaron la naturaleza de los enlaces químicos en la superficie del tungstato de bismuto mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Haciendo uso de esta técnica determinaron que el máximo a altas energías de enlace centrado en 532,29 eV puede atribuirse a la coordinación de oxígeno en OH superficiales (Lv, *et al.*, 2016).

En 2011 Saison y colaboradores estudiaron minuciosamente las propiedades superficiales de óxidos a base de bismuto (Bi_2O_3 , BiVO_4 y Bi_2WO_6), encontrando que el tungstato de bismuto exhibía la más alta acidez superficial. Esto fue determinado mediante adsorción de piridina verificada con espectroscopía infrarroja. Evaluando la fotodegradación de la rodamina B sobre dichos catalizadores, encontraron que los sitios más ácidos promovían una mejor interacción con el contaminante debido a una menor distancia entre éste y la superficie del catalizador, por lo que los electrones, huecos y radicales fotogenerados alcanzaban más fácilmente al orgánico en solución. A través de un modelo de formación de complejos en múltiples sitios, calcularon la acidez de todos los sitios en varios planos, encontrando que el mayor valor residía en las caras laterales correspondientes a los planos (101), (101'), (100) y (001) como se muestra en la Figura 7. Adicionalmente, empleando ácido esteárico adsorbido sobre la superficie del Bi_2WO_6 , encontraron a través de espectroscopía FTIR que las vibraciones del grupo COOH en la molécula orgánica a 1699 cm^{-1} desaparecían, indicando una fuerte interacción entre el ácido esteárico y el Bi_2WO_6 a través del grupo carboxilato debido a los OH superficiales (Saison, *et al.*, 2011).

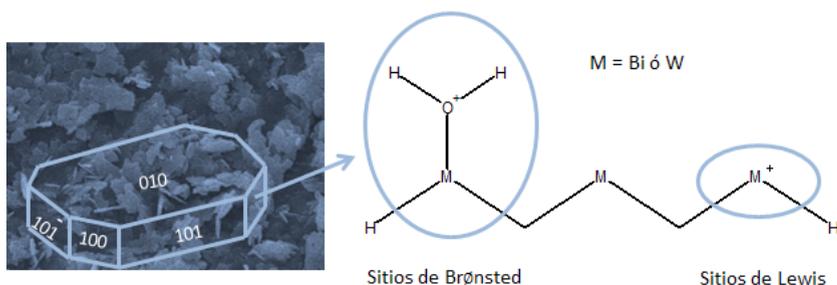


FIGURA 7. Acidez de la superficie del Bi_2WO_6 , donde se muestran los OH superficiales.

Básicamente las referencias comentadas indican que existe la posibilidad de modificar con acetales la superficie del Bi_2WO_6 de igual manera que los trabajos comentados sobre TiO_2 . En este sentido, como un primer estudio en este tópico, Parra y colaboradores en el 2016 sintetizaron Bi_2WO_6 empleando el método hidrotérmico y adsorbieron benzaldehído y *trans*-4 - estilbencarboxaldehído a distintas concentraciones, resultando en un ajuste a la isoterma de Langmuir, obteniéndose respectivamente para cada aldehído valores de cobertura máxima de la monocapa de $7 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ y $8 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2$ y constantes de equilibrio de adsorción de $5 \times 10^{-6} \text{ L/mol}$ y $7 \times 10^{-4} \text{ L/mol}$. El ajuste de Langmuir y las evidencias espectroscópicas confirmaron la hipótesis de la adsorción de los aldehídos vía formación del acetal, y un estudio cinético de la generación de $\text{OH}\cdot$ sobre Bi_2WO_6 , Bi_2WO_6 - benzaldehído y Bi_2WO_6 - *trans* - 4 - estilbencarboxaldehído en un reactor a escala piloto bajo irradiación solar directa, midiendo la desaparición del atrapa radical N,N - dimetil - p - nitrosoanilina mediante espectroscopía UV - Visible, arrojó respectivamente para cada catalizador constantes cinéticas de $1,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $1,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Parra, 2016).

2. Algunos aspectos fotoelectroquímicos

A través de la electroquímica resulta posible estudiar las transferencias electrónicas entre un electrodo (material conductor) y el medio electrolítico, por lo cual se puede analizar lo que ocurre en la interfase, así como la catálisis debida a la diferencia de potencial aplicado entre el electrodo estudiado y otro electrodo donde se lleva a cabo una reacción complementaria. En la fotocatalisis también se llevan a cabo una gran cantidad de procesos de transferencia electrónica en la interfase del fotocatalizador, por lo cual la electroquímica podría definir las bases del entendimiento y ofrecer una buena metodología para estudiar dichos procesos e incluso mejorar su eficiencia.

2.1. Síntesis de electrodos nanoestructurados de TiO_2 y Bi_2WO_6 .

Existen muchos métodos en la actualidad para formar electrodos de TiO_2 , en la Figura 3.1 se encuentra un esquema que resume los métodos más destacados, entre los cuales están los métodos electroquímicos y los no electroquímicos, haciendo distinción entre los que permiten formar el catalizador *in-situ* sobre el conductor y los que requieren la síntesis previa del catalizador en polvo para luego adherirlo al conductor (Berger, *et al.*, 2012).

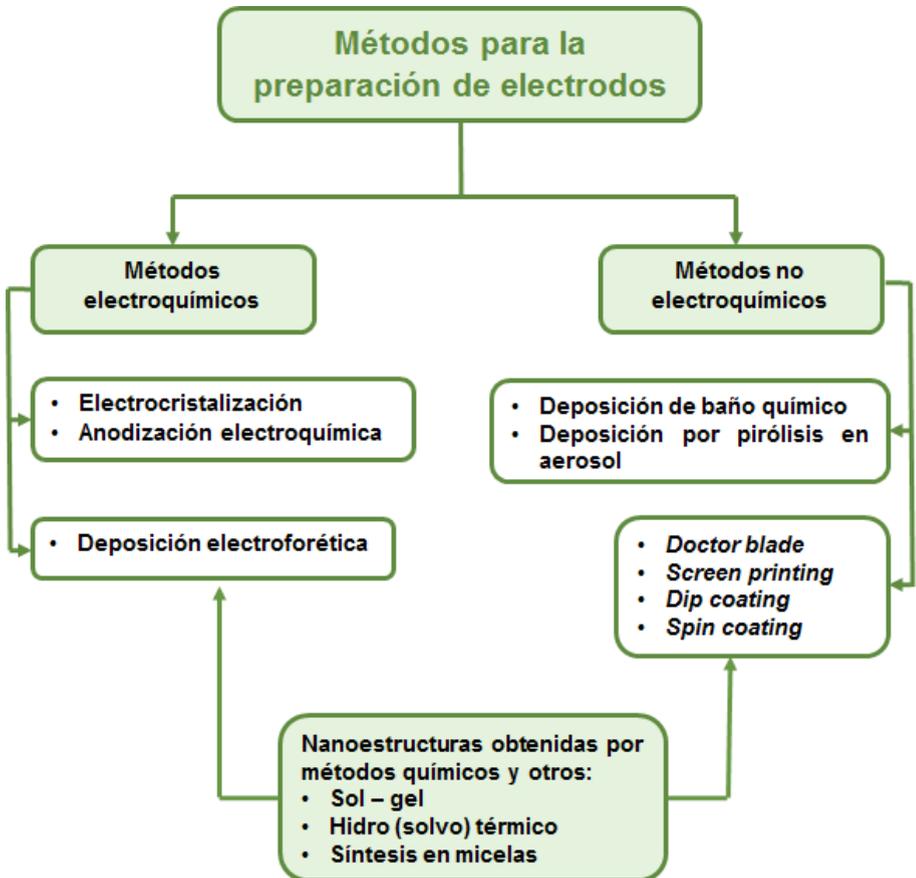


FIGURA 8. Métodos para la preparación de electrodos semiconductores basados en TiO_2 .

Según el uso que se le quiera dar al electrodo, un método de síntesis es más provechoso que otro, en la tabla II se encuentra un resumen de las técnicas de síntesis en función de dicho uso.

Se puede observar que para realizar estudios y/o aplicaciones basadas en procesos fotocatalíticos, los métodos más destacados son: *Doctor Blade*, *Screen Printing*, *Spin coating*, Síntesis sol-gel, *Chemical bath deposition*, *spray pyrolysis*, anodización electroquímica y deposición por electroforesis. Esta última técnica es una de las más ventajosas gracias a su simplicidad, a su bajo costo, rapidez y reproducibilidad de los electrodos (Acevedo-Peña y González, 2013). La extrapolación de estas metodologías a diversos y/o nuevos materiales semiconductores es posible, pero la evaluación sistemática de la calidad (propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y catalíticas) del electrodo formado resultaría determinante.

Tabla II. Principales técnicas de síntesis de electrodos nanoestructurados de TiO_2 y sus posibles usos.

MÉTODO	APLICACIÓN
	Fotocatálisis
<i>Doctor Blade</i>	Baterías ión-litio
	Dispositivos electrocrómicos
	Fotocatálisis
<i>Screen printing</i>	Celdas solares
	Sensores de gas
<i>Dip coating</i>	Dispositivos electrocrómicos
	Fotocatálisis
<i>Spin coating</i>	Dispositivos electrocrómicos
	Fotocatálisis
Síntesis Sol-Gel	Baterías ión-litio
	Dispositivos electrocrómicos
	Fotocatálisis (nano alambres)
	Baterías ión-litio (nano alambres)
<i>Chemical bath deposition</i>	Celdas solares (nanocolumnas)
	<i>Water splitting</i> (nanoalambres, nanotubos)
	Dispositivos electrocrómicos (nanotubos)
	Fotocatálisis
<i>Spray pirolisis</i>	Celdas solares

	Fotocatálisis
<i>Chemical vapor deposition</i>	Dispositivos electrocrómicos
	Fotocatálisis
Electrodeposición	Celdas solares
	Baterías ion-Litio
	Fotocatálisis
	Celdas solares
Anodización electroquímica	Sensores de gas
	Baterías ion-litio
	<i>Water splitting</i>
	Dispositivos electrocrómicos
	Fotocatálisis
Deposición electroforética	Celdas solares

Los electrodos basados en Bi_2WO_6 han sido recientemente estudiados debido a su potencial aplicación en la conversión de la energía luminosa del espectro visible en energía química. En el caso del estudio de propiedades fotoelectroquímicas de dicho material no hay trabajos reportados que evidencien explicaciones basadas en la teoría de electrodos semiconductores, sin embargo, en la literatura se han expuesto métodos de síntesis de estos electrodos, evaluando así, su desempeño en aplicaciones específicas. Por ejemplo, Zhao, *et al.*, 2007, formaron electrodos de Bi_2WO_6 sobre ITO por la técnica de deposición por autoensamblado electrostático para la degradación de 4 - clorofenol. Probaron los electrodos bajo los regímenes diferentes, al iluminar los electrodos sin potencial aplicado obtuvieron una disminución del 20% del carbono orgánico total (COT) después de 12 horas, asociaron una constante de *pseudo* primer orden al proceso de magnitud equivalente a $0,0259 \text{ h}^{-1}$. Al imponer un potencial de 2 V (vs. electrodo de calomel saturado), obtuvieron una disminución del 25% en el COT y una constante de *pseudo* primer orden de $0,0282 \text{ h}^{-1}$ después de 12 horas. Pero al aplicar potencial bajo iluminación obtuvieron una disminución del COT de 65% después de 12 horas, y una constante de *pseudo* primer orden de $0,0765 \text{ h}^{-1}$. Utilizando luz y potencial se disminuye el COT y se aumenta la constante de *pseudo* primer orden para la degradación del 4 - clorofenol en electrodos de Bi_2WO_6 alrededor de tres veces (Zhao, *et al.*, 2007). Otro ejemplo destacado es reportado por Kang, *et al.*, en el 2014, lograron formar Bi_2WO_6 sobre bismuto por tratamientos químicos y térmicos suaves de películas dendríticas electrodepositadas de Bi, encontraron que los electrodos tuvieron buena cobertura, continuidad eléctrica y buena adherencia, los electrodos se

aplicaron en la descomposición solar de agua obteniendo buenos resultados (Kang, *et al.*, 2014). Finalmente se cita un tercer ejemplo destacado en la preparación de electrodos de Bi_2WO_6 , Lv, *et al.*, en el 2016, prepararon electrodos de Bi_2WO_6 y $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ respectivamente sobre ITO usando la técnica de *dip coating* seguido de tratamiento térmico suave al vacío. Evaluaron la fotoelectrocatalisis de 2,4 - diclorofenol y correlacionaron las representativas mejoras catalíticas obtenidas para los electrodos $\text{Bi}_2\text{WO}_{6-x}$ con las vacancias de oxígeno caracterizadas en la estructura del nanomaterial.

Para potenciar las aplicaciones de Bi_2WO_6 es necesario sintetizar sistemáticamente electrodos nanoestructurados mediante al menos una metodología que se considere suficientemente práctica y hacer un estudio de su estabilidad, propiedades catalíticas y electroquímicas. Sobre este último aspecto, resulta determinante evaluar la respuesta capacitiva en oscuridad en relación al modelo de Mott - Schottky (Fabregat-Santiago, *et al.*, 2003, Berger, *et al.*, 2012, Peter, 2016), su respuesta de fotocorriente en iluminación en correspondencia a la teoría derivada desde Gärtner (Oliva, *et al.*, 1990, Berger, *et al.*, 2012, Peter, 2016), su espectro de fotocorriente para asociar las eficiencias de conversión de energía con la longitud de onda (Peter, 1990, Berger, *et al.*, 2012, Peter, 2016), y las técnicas de modulación de irradiación basadas en impedancia para desacoplar los fenómenos que ocurren a diferentes frecuencias (Peter, 1990). Estos estudios permitirán explicar en detalle los fenómenos observados en las aplicaciones del Bi_2WO_6 y adicionalmente permitirán establecer las bases para la predicción de la actividad fotocatalítica de dicho electrodo.

2.2. Fotoactividad de electrodos semiconductores bajo iluminación

Los electrodos semiconductores tipo n no presentan respuesta en oscuridad a potenciales más positivos al potencial de banda plana, mientras que, a potenciales negativos mayores al potencial de banda plana sí hay respuesta; y debido a que los electrones son los portadores mayoritarios en este tipo de semiconductor, se pueden llevar a cabo reacciones de reducción. En contraste, bajo régimen de iluminación y a potenciales positivos (mayores al potencial de banda plana), se obtiene una respuesta debido a la formación de los portadores de carga, ya que se aumenta considerablemente la densidad de los portadores minoritarios (huecos) con respecto al caso en oscuridad, y estos al llegar a la interfase pueden reaccionar con especies adsorbidas o especies en solución.

En principio, al incidir la luz desde la interfase en el semiconductor, esta llega hasta una zona de espesor igual a $\frac{1}{\alpha}$, donde α es el coeficiente de absorción de la luz en el semiconductor. En toda esta región se produce la separación de portadores de carga. Hay otras dos regiones importantes a

considerar: la región de espesor inferior de $1/\alpha$, conocida como la longitud de Debye, donde teóricamente la recombinación es despreciable; y la zona cercana a la interfase, donde existe la región de carga espacial, donde ocurre el doblamiento de las bandas. Estas zonas son características en todos los semiconductores (Figura 9).

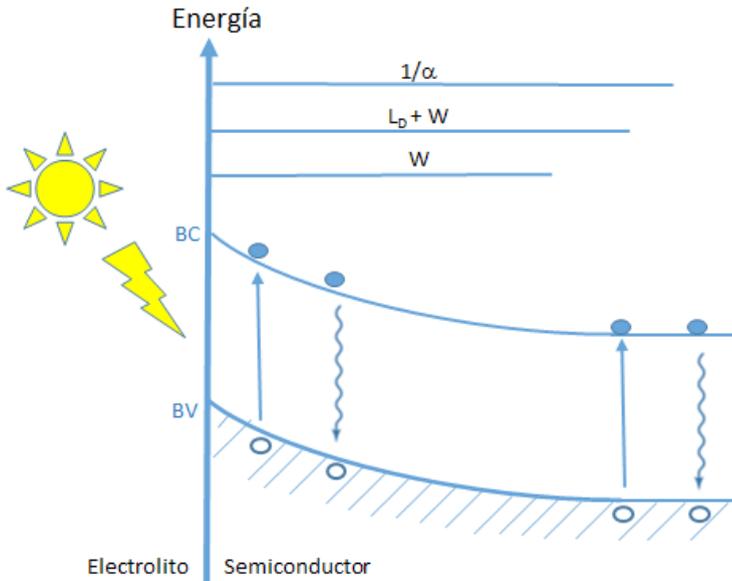


FIGURA 9. Diagrama de bandas dentro del semiconductor luego de la separación de cargas.

El doblamiento de las bandas es un fenómeno de gran importancia para la disminución de la recombinación. Este fenómeno ocurre en semiconductores debido a su baja densidad de electrones ($\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), por lo cual la caída de potencial en la interfase se produce en el semiconductor y no en el electrolito (como en el caso metal - electrolito). Al cambiar el potencial con respecto al electrodo de referencia, el nivel energético de las bandas en el seno del semiconductor varía con el respecto al nivel energético de las mismas en la interfase, produciendo así el doblaje antes mencionado. Este fenómeno es importante debido a que ayuda a la movilidad los portadores de carga minoritarios en el semiconductor. Los huecos recorren el camino desde el sitio donde son formados hasta la interfase, este trayecto se produce por difusión, pero en la zona donde se doblan las bandas (a potenciales mayores a potencial de banda plana), el gradiente eléctrico obliga a los huecos a moverse a la interfase por migración.

Como se observa en la Figura 10, al trabajar a un potencial igual al potencial de banda plana, las bandas tienen la misma energía en todas las zonas

de semiconductor. Al llevar el potencial a valores mayores del potencial de banda plana, empiezan a doblarse las bandas cerca de la interfase y comienza a producirse un campo eléctrico que causa la migración. Al llevar el potencial a valores mucho mayores al potencial de banda plana, las bandas se doblan mucho más y aumenta el campo eléctrico en la interfase. Este doblamiento permite disminuir la recombinación al aumentar las probabilidades de que los huecos lleguen a la interfase.

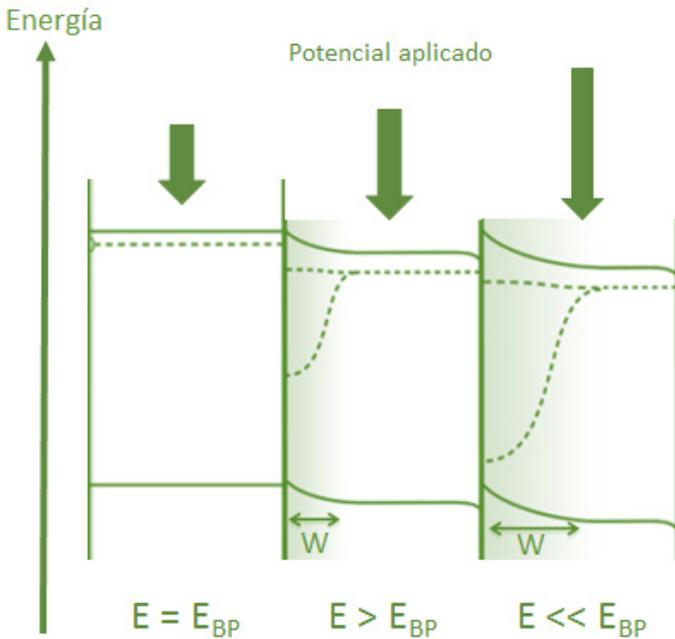


FIGURA 10. Flexión de la banda de valencia y de la banda de conducción en semiconductores tipo en función del potencial frente al potencial de banda plana.

Por otro lado, el doblamiento de la banda de conducción obliga a los electrones a alejarse de la interfase a ir al seno del semiconductor (ir de una zona de mayor energía a una zona de menor energía), pero como el semiconductor forma parte de un sistema electroquímico el electrón puede circular por el sistema e ir al contraelectrodo, donde ocurre un proceso complementario a la reacción en el electrodo de trabajo. Esto ayuda disminuir la recombinación al mejorar la separación de cargas (ver Figura 11).

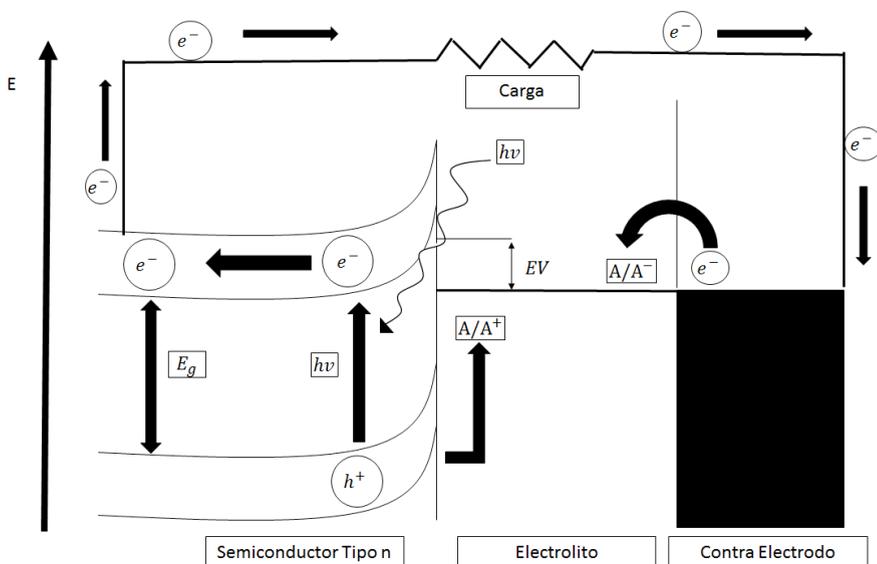


FIGURA 11. Esquema de una celda fotoelectroquímica.

La Figura 11 resume lo expuesto, la respuesta típica de la corriente en función del potencial aplicado al electrodo semiconductor tipo n bajo iluminación. En primer lugar se destaca que en oscuridad no se observa señal de corriente anódica, debido a que no existe la posibilidad de la separación de carga. Pero al iluminar se observa que ocurre una respuesta de corriente, debido a que se forman los pares electrón - hueco, la Figura 12 muestra las respuesta esperada para la reacción de un donador de electrones en solución, esta reacción proviene de la transferencia electrónica en la interfase entre los huecos fotogenerados y las moléculas del donador, lo cual induce la oxidación de dichas moléculas. A ciertos potenciales la fotocorriente aumenta hasta llegar a un valor constante, en los potenciales comprendidos en esta zona ocurre el doblaje de las bandas que fuerzan a los huecos a poblar la interfase aumentando la probabilidad de transferencia electrónica y a los electrones a ir al contraelectrodo. Después de esta zona la velocidad de la reacción promovida llega a un estado estacionario, ya que no se puede mejorar la separación de carga en este caso. Pero al iluminar el electrodo con una intensidad de iluminación mayor, se puede fotogenerar mayor cantidad de portadores de carga y posteriormente aumentar el potencial para mejorar su separación. En otras palabras, el estado estacionario de fotocorriente lo define la densidad de los portadores de carga fotogenerados.

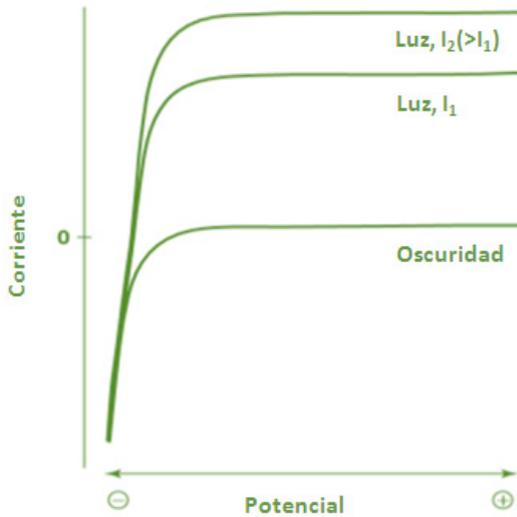


FIGURA 12. Respuesta de la corriente en función del potencial y la iluminación en un semiconductor tipo n .

El estudio de los fenómenos fotoelectrocatalíticos sobre TiO_2 y Bi_2WO_6 , resulta relevante debido a la posibilidad de realizar eficientemente los procesos de separación de carga para disminuir la recombinación de portadores. Además, existe la posibilidad de oxidar materia orgánica disuelta y coleccionar electrones mediante estos fotoánodos, en este sentido la posibilidad de usar estos nanomateriales como elementos activos en celdas de combustibles fotocatalíticas resulta interesante (Lianoas, 2016). La reacción secundaria de este proceso en ausencia de oxígeno podría ser la reacción de evolución de hidrógeno, dicho proceso podría electrocatalizarse mediante la imposición de una condición de potencial que asista el proceso sin comprometer la conversión eficiente y práctica del mismo, o en el caso ideal podría inducirse mediante la iluminación solar para un catalizador con propiedades electroquímicas adecuadas (Ismail y Bahnemann, 2014; Park, *et al.*, 2013).

3. Perspectivas en la fotocatalisis basada en Bi_2WO_6 .

Los aspectos hasta ahora señalados indican que el semiconductor Bi_2WO_6 presenta alto potencial como catalizador para el desarrollo de diversas reacciones químicas, estudios recientes han reportado muchos métodos de

síntesis que le otorgan al material propiedades interesantes. Por ejemplo Zhou en el 2015 reportó un método de síntesis de autoensamblaje de Bi_2WO_6 asistido por el surfactante CTAB, el cual permite obtener estructuras tipo emparedado de $[\text{BiO}]^+ - [\text{WO}_4]^{2-} - [\text{BiO}]^+$ y simula una interfase de hetero - unión que facilita la separación ultra rápida de portadores de carga fotogenerados. Bajo irradiación, los huecos se generan directamente sobre una superficie altamente activa originando una excelente eficiencia para la degradación de rodamina B y además, la configuración del material en monocapas permite favorecer la reacción de evolución de hidrógeno bajo radiación visible (Zhou, *et al.*, 2015). Por otro lado Zhang, también en el 2015, reportó un método para sintetizar nanopartículas de Bi_2WO_6 sobre óxido de grafeno reducido (rGO), resultando en un material con una elevada conducción eléctrica aportada por el rGO que presenta buena conductividad. Esta característica le aporta alta capacitancia específica, alta densidad de energía y un gran ciclo de vida, haciéndolo apto para emplearlo como supercapacitor electroquímico de alto desempeño, lo cual representaría el desarrollo de una nueva tecnología eficiente en el campo del almacenamiento de energía (Zhang, *et al.*, 2015). Y en el 2017, Wang y colaboradores sintetizaron estructuras tipo capa - núcleo de óxido de grafeno reducido (rGO) y Bi_2WO_6 ($\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{rGO}$) para ser utilizadas como fotoelectrodos con alta eficiencia para la degradación fotoelectrocatalítica de contaminantes orgánicos, generando una densidad de fotocorriente 1,56 y 23,8 veces mayor a las obtenidas con estructuras del tipo $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{rGO}$ y Bi_2WO_6 puro, y con eficiencias de 43,0 % y 65,6 % mayor que para los procesos fotocatalítico y electrocatalítico respectivamente, para el caso de la oxidación de rodamina B. Estas mejoras se originaron debido a que el óxido de grafeno reducido actúa como mediador electrónico aumentando la absorción de luz visible, y a que en este tipo de estructuras se maximiza el contacto entre el rGO y el Bi_2WO_6 (Wang, *et al.*, 2017).

Estas son sólo algunas de las muchas investigaciones que se están llevando a cabo sobre el uso del Bi_2WO_6 para inducir reacciones químicas. Las propiedades fisicoquímicas, la capacidad de absorción de luz, la posibilidad de sintetizarlo como nanoestructura y en combinación con diferentes materiales, la capacidad de generar radicales oxidantes y la resistencia a la fotocorrosión, son características sobresalientes que le dan al Bi_2WO_6 un punto de atención en la ciencia moderna, para destacar como fotocatalizador con aplicaciones tanto en conversión de energía como en química ambiental.

Agradecimientos

A los integrantes del Grupo de Electroquímica de la Universidad Simón Bolívar por las discusiones sobre el tema.

Referencias

- Acevedo-Peña, P., and 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 States Electrochemistry*, 17, 519-526.
- Araña, J., Martínez, J., Herrera, H., Rodríguez, J., González, O., Peña, J., and Méndez, J. (2004). Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories. *Chemosphere*, 55(6), 893-904.
- Banhemann, D., Kormann, C., and Hoffmann, M. (1987). Preparation and Characterization of Quantum Size Zinc Oxide: A Detailed. *Journal of Physical Chemistry*, 3789-3798.
- Ismail, A., and Bahnemann, D. (2014). Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 85-101.
- Bard, A., Parsons, R., and Jordan, J. (1985). *Standard Potentials in Aqueous Solution*. New York: International Union of Pure and Applied Chemistry.
- Berger, T., Monllor-Satoca, D., Jankulovska, M., Lana-Villareal, T., and Gómez, R., (2012). The electrochemistry of nanostructure titania dioxide electrodes. *Chem Phys Chem*, 13, 2824-2875.
- Bloh, J. Z., Dillert, R., and Bahnemann, D. W. (2012). Designing Optimal Metal-Doped Photocatalysts: Correlation between Photocatalytic Activity, Doping Ratio, and Particle Size. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 25558-25562.
- Butler, M. A., and Ginley, D. S. (1978). Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities. *Journal of the electrochemical society*, 125(2), 228-232.
- Carvajal, D., Vargas, R., Borrás, C., Blanco, S., Mostany, J., and Scharifker, B. R. (2016). Photo(electro)oxidation of organic compounds with strong adsorption properties on TiO_2 : Kinetic model. *Catalysis*, 5, 89-96.
- Chen, C., Qi, X., and Zhou, B. (1997). Photosensitization of colloidal TiO_2 with a cyanine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 109(2), 155-158.
- Chen, Y., Cao, X., Kuang, J., Chen, Z., Chen, J., and Lin, B. (2010). The gas-phase photocatalytic mineralization of benzene over visible-light-driven Bi_2WO_6 @C microspheres. *Catalysis Communications*, 12(4), 247-250.
- Chen, Y., Zhang, Y., Liu, C., Lu, A., and Zhang, W. (2012). Photodegradation of Malachite Green by Nanostructured Bi_2WO_6 Visible Light-Induced Photocatalyst. *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, Article ID 510158, 6 pages, 2012. doi:10.1155/2012/510158.
- Choi, W., Termin, A., and Hoffmann, M. (1994). The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO_2 : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, 13669-13678.
- Chun, H., Yizhong, W., and Hongxiao, T. (2000). Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere*, 41(8), 1205-1209.
- Cifuentes, L., Flores, D., Madriz, L., and Vargas, R. (2015). Electrochemical oxidation of lambdacialotrina on Bi doped PbO_2 electrodes. *Química Nova*, 38, 1009-1013.

- Ding, H., Sun, H., and Shan, Y. (2005). Preparation and characterization of mesoporous SBA-15 supported dye-sensitized TiO_2 photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 169(1), 101-107.
- Doménech, X., Jardim, W., Litter, M. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Blesa, M. (Ed.), *Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (pp 4-26). Buenos Aires, Argentina: Red CYTED VIII-G
- Fabregat-Santiago, F., Garcia-Belmonte, G., Bisquert, J., Bogdanoff, P., and Zaban, A. (2003). Mott-Schottky analysis of nanoporous semiconductor electrodes in dielectric state deposited on SnO_2 (F) conducting substrates. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(6), E293–E298.
- Falaras, P. (1998). Synergetic effect of carboxylic acid functional groups and fractal surface characteristics for efficient dye sensitization of titanium oxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 53(1-2), 163-175.
- Friedmann, D., Mendiveb, C., and Bahnemann, D. (2010). TiO_2 for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3-4), 398-406.
- Fu, H., Pan, C., Yao, W., and Zhu, Y. (2005). Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized Bi_2WO_6 . *Journal of Physical Chemistry*, 22432-22439.
- Fu, H., Zhang, S., Xu, T., Zhu, Y., and Chen, J. (2008). Photocatalytic Degradation of RhB by Fluorinated Bi_2WO_6 and Distributions of the Intermediate Products. *Environmental Science y Technology*, 42(6), 2085-2091.
- Gaya, U. (2014). *Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids*. Springer Science + Business Media.
- Gaya, U., and Abdullah, A. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, 1-12.
- Gupta, H., and Luthra, V. (2011). Lattice dynamical investigations for Raman and infrared frequencies of Bi_2WO_6 . *Journal of Molecular Structure*, 1005(1-3), 53-58.
- Hakki, A., Schneider, J., and Bahnemann, D. (2016). Understanding the chemistry of photocatalytic processes. Schneider, J., Bahnemann, D., Ye, J., Li Puma, G., and Dionysiou, D. (Eds.), *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives* (pp. 29-50). United Kingdom: RSC Energy and Environmental Series.
- Hoffman, M., Martin, S., Choi, W., and Banhemann, D. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1), 69-96.
- Housecroft, C., and Sharpe, A. (2012). *Inorganic Chemistry*. 4th edition. Pearson.
- Izumi, I., Dunn, W., Wilbourn, K., Fan, F., and Bard, A. (1980). Heterogeneous photocatalytic oxidation of hydrocarbons on platinumized titanium dioxide powders. *Journal of Physical Chemistry*, 3207-3210.
- Jaffrezic-Renault, N., Pichat, P., Foissy, A., and Mercier, R. (1986). Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption. *Journal of Physical Chemistry*, 2733-2738.

- Jie, H., Lee, H., Chae, K., Huh, M., Matsuoka, M., Cho, S., and Park, J. (2012). Nitrogen-doped TiO₂ nanopowders prepared by chemical vapor synthesis: band structure and photocatalytic activity under visible light. *Research on Chemical Intermediates*, 1171-1180.
- Kang, D., Park, Y., Hill, J.C., and Choi, K.S. (2014). Preparation of Bi-based ternary oxide photoanodes BiVO₄, Bi₂WO₆, and Bi₂Mo₃O₁₂ using dendritic Bi metal electrodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(17), 2994-2999.
- Kendall, K., Navas, C., Thomas, J., and Loye, H. (1996). Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Aurivillius Phases. *Chemistry of Materials*, 8, 642-649.
- Lai, K., Zhu, Y., Lu, J., Dai, Y., and Huang, B. (2013). N- and Mo-doping Bi₂WO₆ in photocatalytic water splitting. *Computational Materials Science*, 67, 88-92.
- Lasca, L. (2012). Propiedades ferroeléctricas de materiales cerámicos con estructura Aurivillius. *Revista de divulgación científica en física y matemática*, (14), 1-15.
- Li, H., Cui, Y., Hong, W., Hua, L., and Tao, D. (2012). Photodegradation of methyl orange by BiOI-sensitized TiO₂. *Rare Metals*, 31(6), 604-610.
- Liu, B., Zhao, X., Terashima, Ch., Fujishima, A., and Nakata, K. (2014). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 8751-8760.
- López, T., Sánchez, E., Gómez, R., Ioffe, L., and Borodko, Y. (1997). Platinum acetylacetonate effect on sol-gel derived titania catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 289-295.
- Lv, Y., Tao, W., Zong, R., and Zhu, Y. (2016). Fabrication of Wide-Range-Visible Photocatalyst Bi₂WO₆-x nanoplates via Surface Oxygen Vacancies. *Scientific Reports*, 6: doi:10.1038/srep19347.
- Machuca-Martínez, F., Mueses, M. A., Colina-Márquez, J., and Li Puma, G. (2016). Photocatalytic reactor modeling. Schneider, J., Bahnemann, D., Ye, J., Li Puma, G., and Dionysiou, D. (Eds.), *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives* (pp. 29-50). United Kingdom: RSC Energy and Environmental Series.
- Madriz, L., Carrero, H., Herrera, J., Cabrera, A., Canudas, N., and Fernández, L. (2011). Photocatalytic Activity of Metalloporphyrin-Titanium Mixtures in Microemulsions. *Topics in Catalysis*, 54, 236-243.
- Madriz, L., Carrero, H., Núñez, O., Vargas, R., and Herrera, J. (2016). Mechanistic aspects of photocatalytic activity of metalloporphyrin - titanium mixtures in microemulsions. *Química Nova*, 39(8), 944-950.
- Madriz, L., Tatá, J., Cuartas, V., Cuéllar, A., y Vargas, R. (2014a). Celdas solares fotoelectroquímicas basadas en Bi₂WO₆. *Química Nova*, 37(2), 226-231.
- Madriz, L., Tatá, J., and Vargas, R. (2014b). The Photocatalytic Oxidation of 4-Chlorophenol Using Bi₂WO₆. *International Journal of Photochemistry*, vol. 2014, Article ID 387536, 6 pages, 2014. doi:10.1155/2014/387536
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M., Blanco, J., and Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: *Catalysis Today*, 147, 1-59.
- Mansilla, H., Bravo, C., Ferreyra, R., Litter, M., Jardim, W., Lizama, C., and Fernández, J. (2006). Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181(2-3), 188-194.

- Méndez, D., Vargas, R., Borrás, C., Blanco, S., Mostany, J., and Scharifker, B. R. (2015). A rotating disk study of the photocatalytic oxidation of p-nitrophenol on phosphorus-modified TiO₂ photocatalyst. *D. Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 529-534.
- Mrowetz, M., and Selli, E. (2006). Photocatalytic degradation of formic and benzoic acids and hydrogen peroxide evolution in TiO₂ and ZnO water suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180(1-2), 15-22.
- Neamen, D. (2006). *Semiconductor Physics and Devices*. 3rd Edition. New Mexico: McGraw-Hill.
- Núñez, O., Rivas, C., and Vargas, R. (2014). Photopotential decay delay on TiO₂ surface modified with p-benzaldehydes: consequences and applications. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 28(3), 191-198.
- Núñez, O., Rivas, C., and Vargas, R. (2016). Minimizing electron-hole recombination in modified TiO₂ photocatalysis: electron transfer to solution as rate-limiting step in organic compounds degradation. *Journal of Physical Organic Chemistry*. doi: 10.1002/poc.3659
- Oliva, F., Avalle, L., Santos, E., and Cámara, O. R. (2002). Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline TiO₂ films on titanium substrates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146, 175-188.
- Pardo, G., Vargas, R. and Núñez, O. (2008). Photocatalytic TiO₂-assisted decomposition of Triton X-100: Inhibition of p-nitrophenol degradation. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 21 (12) 1072-1078.
- Park, H., Lee, H.C., Leonard, K.C., Liu, G., and Bard, A. (2013). Unbiased photoelectrochemical water splitting in Z-scheme device using W/Mo-doped BiVO₄ and Zn(x)Cd(1-x)Se. *ChemPhysChem*, 14, 2277-2287.
- Parra, M. (2016). *Química de la interfase Bi₂WO₆ | aldehídos y sus implicaciones en procesos fotocatalíticos*. Tesis de Licenciatura en Química. Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.
- Patrick, B., and Kamat, P. (1992). Photoelectrochemistry in semiconductor particulate systems. 17. Photosensitization of large-bandgap semiconductors: charge injection from triplet excited thionine into zinc oxide colloids. *Journal of Physical Chemistry*, 96(3), 1423-1428.
- Pei, C., and Chu, W. (2013). The photocatalytic degradation and modeling of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by bismuth tungstate/peroxide. *Chemical Engineering Journal*, 223, 665-669.
- Peter, L.M. (1990). Dynamic aspects of semiconductor photoelectrochemistry. *Chemical Reviews*, 90, 753-769.
- Peter, L.M. (2016). Photoelectrochemistry: From Basic Principles to Photocatalysis. Schneider, J., Bahnemann, D., Ye, J., Li Puma, G., and Dionysiou, D. (Eds.), *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives* (pp. 1-28). United Kingdom: RSC Energy and Environmental Series.
- Rakoff, H., and Rose, N. (2006). *Química Orgánica Fundamental*. México: Limusa.
- Ren, J.; Wang, W.; Zhang, L.; Chang, J.; Hu, Sh. (2009). Photocatalytic inactivation of bacteria by photocatalyst Bi₂WO₆ under visible light. *Catalysis Communications*, 10, 1940-1943.

- Saison, T., Chemin, N., Chanéac, C., Durupthy, O., Ruaux, V., Mariey, L., and Jolivet, J. (2011). Bi_2O_3 , BiVO_4 and Bi_2WO_6 : Impact of Surface Properties on Photocatalytic Activity under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry*, 115(5), 5657-5666.
- Saison, T., Gras, P., Chemin, N., Chanéac, C., Durupthy, O., Brezová, V., and Jolivet, J. (2013). New Insights into Bi_2WO_6 Properties as a Visible-Light Photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry*, 22656-22666.
- Sánchez, E., López, T., Gómez, R., Morales, A., and Novaro, O. (1996). Synthesis and Characterization of Sol-Gel Pt/ TiO_2 Catalyst. *Journal of Solid State Chemistry*, 309-314.
- Sato, N. (1998). *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*. Amsterdam: Elsevier.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., and Banhemann, D. (2014). Understanding TiO_2 Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114 (19), 9919-9986.
- Shang, M., Wang, W., Sun, S., Zhou, L., and Zhang, L. (2008). Bi_2WO_6 Nanocrystals with High Photocatalytic Activities under Visible Light. *Journal of Physical Chemistry*, 10407-10411.
- Shang, M., Wang, W., Zhang, L., and Xu, H. (2010). Bi_2WO_6 with significantly enhanced photocatalytic activities by nitrogen doping. *Materials Chemistry and Physics*, 120, 155-159.
- Song, X., Zheng, Y., Ma, R., Zhang, Y., and Yin, H. (2011). Photocatalytic activities of Mo-doped Bi_2WO_6 three-dimensional hierarchical microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 192 (1), 186-191.
- Sun, S., and Wang, W. (2014). Advanced chemical compositions and nanoarchitectures of bismuth based complex oxides for solar photocatalytic application. *RSC Advances*, 4, 47136-47152.
- Tang, J., Zou, Z., and Ye, J. (2004). Effects of Substituting Sr^{2+} and Ba^{2+} for Ca^{2+} on the Structural Properties and Photocatalytic Behaviors of CaIn_2O_4 . *Chemistry and Materials*, 16, 1644-1649.
- Tariq, M., Faisal, M., Muneer, M., and Bahnemann, D. (2007). Photochemical reactions of a few selected pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions of titanium dioxid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 231-236.
- Tatá, J. (2014). *Fotocatálisis heterogénea basada en Bi_2WO_6 bajo radiación visible*. Tesis de Licenciatura en Química. Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.
- US Environmental Protection Agency. (2000). *Release and Pollution Prevention Report*.
- Vargas, E., Vargas, R., and Núñez, O. (2014). A TiO_2 surface modified with copper(II) phthalocyanine-tetrasulfonic acid tetrasodium salt as a catalyst during photoinduced dichlorvos mineralization by visible solar light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 8-14.
- Vargas, R., and Núñez, O. (2009). Hydrogen bond interactions at the TiO_2 surface: Their contribution to the pH dependent photo-catalytic degradation of pnitrophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, 300, 65-71.

- Vargas, R., and Núñez, O. (2010). Photocatalytic degradation of oil industry hydrocarbons models at laboratory and at pilot-plant scale. *Solar Energy*, 84, 345-351.
- Veselý, M., Čeppan, M., Brezová, M., and Lapčík, L. (1991). Photocatalytic degradation of hydroxyethylcellulose in aqueous Pt@TiO₂ suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 399-406.
- Vinodgopal, K., and Kamat, P. (1995). Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO₂/TiO₂ Coupled Semiconductor Thin Films. *Environmental Science y Technology*, 29(3), 841-845.
- Visintin, A. (1996). *Models of Phase Transitions*. Boston: Birkäuser.
- Wang, C., Liu, C., Wang, W., and Shen, T. (1997). Photochemical events during the photosensitization of colloidal TiO₂ particles by a squaraine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 109(2), 159-164.
- Wang, H., Liang, Y., Liu, L., Hu, J., and Cui, W. (2017). Reduced graphene oxide wrapped Bi₂WO₆ hybrid with ultrafast charge separation and improved photoelectrocatalytic performance. *Applied Surface Science*, 392(15), 51-60.
- Wang, W. (2007). Effect of solution pH on the adsorption and photocatalytic reaction behaviors of dyes using TiO₂ and Nafion-coated TiO₂. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 261-268.
- Wilke, K., and Breuer, D. (1999). The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. *Journal of Nanomaterials*, 121, 49-53.
- Wolfe, R., and Newnam, R. (1969). Crystal Structure of Bi₂WO₆. *Solid State Communication*, 7(7), 1797-1801.
- Xing, M., Zhang, J., and Chen, F. (2009). Photocatalytic Performance of N-Doped TiO₂ Adsorbed with Fe³⁺ Ions under Visible Light by a Redox Treatment. *Journal of Physical Chemistry*, 12848-12853.
- Xu, C., Wei, X., Ren, Z., Wang, Y., Xu, G., Shen, G., and Han, G. (2009). Solvothermal preparation of Bi₂WO₆ nanocrystals with improved visible light photocatalytic activity. *Materials Letters*, 63, 2194-2197.
- Xu, Y., and Schoonen, M. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85, 543-556.
- Yan, L., Wang, Y., Shen, H., Zhang, Y., Li, J., and Wang, D. (2017). Photocatalytic activity of Bi₂WO₆/Bi₂S₃ heterojunctions: the facilitation of exposed facets of Bi₂WO₆ substrate. *Applied Surface Science*, 393, 496-503.
- Yang, J., Chen, D., Zhu, Y., Zhang, Y., and Zhu, Y. (2017). 3D-3D porous Bi₂WO₆/grapheme hydrogel composite with excellent synergistic effect of adsorption-enrichment and photocatalytic degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 228-237.
- Yu, J., Xiong, J., Cheng, B., Yu, Y., and Wang, J. (2005). Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ powders. *Journal of Solid State Chemistry*, 1968-1972.

- Zaleska, A. (2008). Doped- TiO_2 : A Review. *Recent Patents on Engineering*, 2, 157-164.
- Zhang, C., and Zhu, Y. (2005). Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts. *Chemistry of Materials*, 17, 3537-3545.
- Zhang, J., Huang, Z., Xu, Y., and Kang, F. (2012). Sol-Gel-Hydrothermal Synthesis of the Heterostructured $\text{TiO}_2/\text{N-Bi}_2\text{WO}_6$ Composite with High-Visible-Light- and Ultraviolet-Light-Induced Photocatalytic Performances. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1-12.
- Zhang, J., Liu, P., Zhang, Y., Xu, G, Lu, Z., Wang, X., Wang, Y., Yang, L., Tao, X., Wang, H., Zhang, E., Xi, J., and Ji, Z. (2015). Enhanced Performance of nano- Bi_2WO_6 -Graphene as Pseudocapacitor Electrodes by Charge Transfer Channel. *Scientific Reports*, 5, 8624.
- Zhang, L., Wang, W., Chen, Z., Zhou, L., Xu, H., and Zhu, W. (2007). Fabrication of flower-like Bi_2WO_6 superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts. *Journal of Material Chemistry*, 2526-2532.
- Zhang, L., and Zhu, Y. (2012). A review of controllable synthesis and enhancement of performance of bismuth tungstate visible-light-driven photocatalysts. *Catalysis Science and Technology*. doi:10.1039/c2cy00411a
- Zhang, Y., Ma, Y., Liu, Q., Jiang, H., Wang, Q., Qu, D., and Shi, J. (2017). Synthesis of $\text{Er}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ co-doped Bi_2WO_6 with highly efficient photocatalytic performance under natural indoor weak light illumination. *Ceramics International*, 43(2), 2598-2605.
- Zhang, Z., Wang, W., and Zhang, L. (2013). Large improvement of photo-response of CuPc sensitized Bi_2WO_6 with enhanced photocatalytic activity. *Dalton Transactions*, 42, 4579-4585.
- Zhang, Z., Wenzhong, W., Xu, J., Shang, M., Ren, J., and Sun, S. (2011). Enhanced photoatlytic activity of Bi_2WO_6 doped with upconversion luminescence agent. *Catalysis Communications*, 13, 31-34.
- Zhao, X.; Xu, T.; Yao, W.; Zhang, C.; Zhu, Y. (2007). Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol at Bi_2WO_6 nanoflake film electrode under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72, 92-97.
- Zheng, H., Guo, W., Li, Sh., Yin, R., Wu, Q, Feng, X, and Ren, X. (2017) Surfactant (CTAB) assisted flower-like Bi_2WO_6 through hydrothermal method: unintentional bromide ion doping and photocatalytic activity. *Catalysis Communications*, 88, 68-72.
- Zheng, J., and Zhengbo, J. (2017). Modified Bi_2WO_6 with metal-organic frameworks for enhanced photocatalytic activity under visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 488, 234 - 239.
- Zhou, Y., Zhang, X., Zhao, Z., Zhang, Q., Wang, F. and Lin, Y. (2014). Effects of pH on the visible-light induced photocatalytic and photoelectrochemical performances of hierarchical Bi_2WO_6 microspheres. *Superlattices and Microstructures*, 72, 238 - 244.
- Zhou, Y., Zhang, Y., Lin, M., Long, J., Zhang, Z., Lin, H., Wu, J. C.-S. and Wang, X. (2015). Monolayered Bi_2WO_6 nanosheets mimicking heterojunction interface with open surfaces for photocatalysis. *Nature Communications*, 6, 8340 - 8348.