



c i d e t e q

POSGRADO INTERINSTITUCIONAL EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

**DESARROLLO DE UN SISTEMA MICROFLUIDICO
PARA LA EVALUACIÓN DE LA
FOTOELECTROCATÁLISIS DE
CONTAMINANTES EMERGENTES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:

**MAESTRA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA EN LA
ESPECIALIDAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL**

PRESENTA

ING. ARLETE YURIANA VÁZQUEZ GARCÍA

DIRECTOR DE TESIS

DR. JESÚS ADRIÁN DÍAZ REAL

CO DIRECTOR DE TESIS

DR. GOLDIE OZA

Pedro Escobedo, Qro., México, enero del 2025



CIENCIA Y TECNOLOGIA



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETE Q), bajo la dirección**

Dr. Jesús Adrián Díaz Real



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Director de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del jurado de examen de grado de la alumna **ARLETE YURIANA VÁZQUEZ GARCÍA**, una vez leída y revisada la Tesis: **“DESARROLLO DE UN SISTEMA MICROFLUÍDICO PARA LA EVALUACIÓN DE LA FOTOELECTROCATÁLISIS DE CONTAMINANTES EMERGENTES”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Maestra en Ciencia y Tecnología con la opción terminal en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmo la presente a los 3 días del mes de diciembre del año 2024.

Dra. Erika Busto Bustos
Presidenta

Dra. Linda Victoria González Gutiérrez
Secretaria

Dr. Francisco Javier Bacame Valenzuela
Vocal



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Director de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del comité tutorial de la alumna **ARLETE YURIANA VÁZQUEZ GARCÍA**, una vez leída y revisada la Tesis: “DESARROLLO DE UN SISTEMA MICROFLUIDICO PARA LA EVALUACIÓN DE LA FOTOELECTROCATÁLISIS DE CONTAMINANTES EMERGENTES”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Maestra en Ciencia y Tecnología con la opción terminal en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmo la presente a los 13 días del mes de noviembre del año 2024.

Dra. Erika Busto Bustos

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Dr. Raúl Ortega Borges

Dra. Antonia Sandoval González

AGRADECIMIENTOS

Gracias al proyecto Ciencia de frontera 2019-1 proyecto CF- 2095605 y UC MEXUS (beca de investigación colaborativa UC MEXUS CONACYT 2020 número CN-20_174

A CONAHCYT por la beca otorgada

A CIDETEQ por permitirme el acceso a sus instalaciones, equipos y laboratorios. Además, por permitir mi desarrollarlo profesional como estudiante de maestría en el programa de ingeniería ambiental.

Al Dr. Jesús Adrián Díaz Real por permitirme formar parte de su equipo de trabajo y quien tuvo la confianza de que podría sacar adelante este proyecto de maestría.

A la M. en C. Jessica Cárdenas Martínez por su apoyo y enseñanza que me brindo desde el primer día dentro y fuera del laboratorio.

Al Dr. Bacame por tomarse el tiempo y la dedicación de ayudarme con el análisis de mis muestras en UPLC, así como de su tiempo para explicarme.

A la Dra. Erika Bustos Bustos, la Dra. Antonia Sandoval Gonzales y el Dr. Raúl Ortega Borges, por estar presentes en cada uno de mis seminarios de avance y aportar con sus conocimientos, para que este proyecto de tesis siguiera adelante de la mejor forma.

A la Dra. Erika Bustos Bustos, a la Dra. Linda González Gutiérrez y al Dr. Francisco Javier Bacame Valenzuela, por aceptar y tomarse el tiempo de revisar este proyecto de tesis.

AGRADECIMIENTOS

El orden del agradecimiento no altera el producto.

Al Dr. Jesús Adrián Díaz Real, a quien no tengo las palabras suficientes para externar mi agradecimiento por su apoyo y comprensión a lo largo de estos dos años. Mi admiración hacia todos los conocimientos que tiene en diversos temas y por dedicar tiempo a enseñarme, explicarme, guiarme y volverme a explicar siempre de la mejor manera. Por tener la paciencia y comprensión, aun cuando se trató de temas fuera del trabajo. Finalmente, por creer que merecía la pena, y tomar la decisión de seguir apoyándome. Gracias.

A Jessi, quien me enseñó desde cero todo lo que pudo sobre electroquímica y por siempre responder de la mejor manera cuando le preguntaba algo, por llevarme de la mano y ayudarme con ideas cuando más frustrada estaba en el laboratorio. Obviamente, también por ser mi compañera y amiga, haciendo mi estancia mucho más amena, llena de risas y chismecito.

A Alejandro mi más íntimo amigo desde antes que empezara mi travesía de maestría dentro de CIDETEQ, y quien me enseñó a ser foránea sin morir en el intento. Si nombrara todas las cosas por las cuales te agradezco no acabaría. Todos los momentos que he pasado contigo siempre los llevaré conmigo, desde lo bueno y lo no tan bueno, te quiero mucho.

A todos los amigos que forme en esta etapa, los cuales hicieron este camino más ameno.

A mis papás y hermano, que tratan de entender mi forma de ser y aunque a veces no soy la hija o hermana perfecta, siempre me reciben con mucho cariño cuando regreso a casa.

A Wally mi perrito precioso.

Finalmente, a mí, por demostrarme que, a pesar de los últimos acontecimientos y caídas emocionales, no perdí el rumbo y no me deje caer en la negatividad, por mantener el enfoque y lograr terminar este trabajo de tesis con la mejor actitud posible.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. Fundamentos y generalidades	15
1.1 Introducción	15
1.2 Problemática y justificación.....	16
1.3 Hipótesis	17
1.4 Objetivos.....	17
1.4.1 General	17
1.4.2 Específicos	17
1.5 Marco Referencial	18
1.5.1 Contaminantes Emergentes (CE)	18
1.5.2 Procesos de Oxidación Avanzados (AOP's)	22
1.5.3 Fotelectrocatalisis (PEC).....	23
1.5.4 Materiales semiconductores	23
1.5.5 Microfluídica (ufc).....	30
CAPÍTULO 2. Síntesis y evaluación del BiVO₄	34
2.1 Síntesis BiVO ₄	34
2.2 Caracterización fisicoquímica del BiVO ₄	37
2.2.1 Espectrofotometría UV-VIS	37
2.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	38
2.2.3 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	41
2.2.4 Perfilometría mecánica	43
2.2.5 Difracción de rayos X (DRX).....	44
2.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos (XPS).....	46
2.3 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica del BiVO ₄	52
2.3.1 Diagrama de Pourbaix	52
2.3.2 Voltamperometría cíclica (CV)	53
2.3.3 Potencial a Circuito Abierto (OCP)	55
2.3.4 Voltamperometría lineal (LSV).....	58
2.3.5 Cronoamperometría (CA)	60
CAPÍTULO 3. Diseño y evaluación de celda ufc	63
3.1 Consideraciones básicas de diseño y tratamiento de celdas.....	63
3.2 Diseños y evaluación mecánica.....	64

3.3	Selección y evaluación de CE's.....	69
3.4	Caracterización celda ufc vs celda bulk.....	72
CAPÍTULO 4. Evaluación del desempeño del BiVO₄ para la oxidación del AM por fotoelectrocatalisis.		80
4.1	Diseño factorial y consideraciones especiales	80
4.2	Metodología	82
4.2.1	Cromatografía (UPLC).....	82
4.2.1	DQO	85
4.3	Espectroscopía de absorbancia UV-VIS	86
4.4	UPLC.....	92
4.5	Demanda química de oxígeno (DQO)	96
4.6	Discusión	97
CAPÍTULO 5. Conclusiones		101
5.1	Conclusiones	101
5.2	Perspectivas	102
CAPÍTULO 6. Anexos		103
6.1	Voltamperogramas cíclicos evaluando BiVO ₄ en K ₂ SO ₄ y NM	103
6.2	Evaluación electroquímica del Pt en K ₂ SO ₄ y NM	104
6.3	Deposito y caracterización de TiO ₂	105
6.4	Espectro del Simulador Solar.....	106
6.4	Dimensiones de celdas ufc	107
6.5	Evaluación del CE de grafito en ufc	116
7. Bibliografía		117

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Estructura molecular del AM	22
Fig. 2 Diagrama de banda de energía de un semiconductor en contacto con electrolito, banda de conducción (E_c), banda de valencia (E_v) y band gap (E_g). Adaptada de (Finklea, 1988) ...	24
Fig. 3 Mecanismo de oxidación en fotocatalizadores. (a) Estructura inicial con e^- en la banda de valencia. (b) Absorción de energía de fotones (h_ν) promoviendo e^- a la banda de conducción, generando h^+ en la banda de valencia. (c) Participación de los portadores de carga formando especies activas ($\cdot OH$ y O_2^-) responsables de la degradación de contaminantes	26
Fig. 4 Estructura de un óxido mixto tipo perovskita	28
Fig. 5 Proceso de oxidación en partículas de TiO_2 adaptado de (Pant et al., 2019) y $BiVO_4$...	30
Fig. 6 Clasificación sistemas ufc para fotoelectrocatalisis, diseño a) Microcapilar, b) Un solo canal, c) multicanales y d) plano. Tomado de (N Wang et al, 2014)	33
Fig. 7 Proceso de limpieza de FTO por ultrasonido por 15 minutos en a) acetona, b) isopropanol y c) Agua desionizada. (Cárdenas, 2023).	34
Fig. 8 Solución RD a.1) y a.2) preparación de soluciones de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 0.04M y KI 0.4M, b) mezcla de ambas soluciones y c) obtención Reactivo de Dragendorff (RD).(Cárdenas, 2023)	35
Fig. 9 Celda de electrodeposición simulada e impresa	35
Fig. 10 Arreglo simulado para el electrodeposición de Bi^0 sobre FTO.....	36
Fig. 11 Película FTO electrodepositada con Bi^0	36
Fig. 12 Síntesis térmica para obtener $BiVO_4$ a) Adición de vanadilo sobre película electrodepositada, b) proceso térmico en mufla a $400^\circ C$ por 2 horas y c) lavado de electrodos con NaOH 0.1M.	37
Fig. 13 Espectrofotómetro SEC2000 UV/VIS y celda 3D empleada para análisis de películas	37
Fig. 14 a) Espectro de absorbancia del $BiVO_4$ y b) diagrama Tauc	38
Fig. 15 Micrografía obtenida con microscopía electrónica de barrido (SEM) del $BiVO_4$ a) 3K b) 10K y c) 20k aumentos.....	40
Fig. 16 Histograma de la película de $BiVO_4$ a 20K aumentos	40
Fig. 17 Imagen SEM de $BiVO_4$ realizada a 20X	41

Fig. 18 a) mapeo de elementos O.Bi.V, b) bismuto (Bi), c) vanadio (V) y d) oxígeno (O)	41
Fig. 19 Análisis de composición porcentual de elementos en la película de BiVO ₄	42
Fig. 20 Perfilometría mecánica de película de BiVO ₄	43
Fig. 21 Difractograma XRD de películas de BiVO ₄	45
Fig. 22 Espectro survey película de BiVO ₄	47
Fig. 23 Espectro de alta resolución (XPS) para C1s de la película de BiVO ₄	47
Fig. 24 Espectro de alta resolución (XPS) para O 1s de la película de BiVO ₄	48
Fig. 25 Espectro de alta resolución (XPS) para Bi 4f de la película de BiVO ₄	49
Fig. 26 Espectro de alta resolución (XPS) para V 2p de la película de BiVO ₄	50
Fig. 27 Diagrama de Pourbaix del BiVO ₄ , tomado de (Toma et al., 2016)	52
Fig. 28 Voltamperogramas cíclicos de 3 muestras de películas de BiVO ₄ . Condiciones: CE grafito, WE BiVO ₄ y Ref Ag AgCl _(sat) en [K ₂ SO ₄]=0.5 M.....	54
Fig. 29 a) OCP's de muestras de BiVO ₄ y b) Fotopotencial de cada muestra. Condiciones: CE grafito, WE BiVO ₄ y Ref Ag AgCl _(sat) en [K ₂ SO ₄]=0.5 M.....	56
Fig. 30 Voltamperogramas lineales de 3 muestras de películas de BiVO ₄ . Condiciones: CE grafito, WE BiVO ₄ y Ref Ag AgCl _(sat) en [K ₂ SO ₄]=0.5 M.....	58
Fig. 31 Análisis de las cargas integradas de los pulsos de fotocorriente generadas en BiVO ₄ , de la figura 30.....	59
Fig. 32 Fotocorriente generada en las películas de BiVO ₄ por LSV de la Fig. 30	60
Fig. 33 Cronoamperogramas de las diferentes muestras de BiVO ₄ . Condiciones: CE grafito, WE BiVO ₄ y Ref Ag AgCl _(sat) en [K ₂ SO ₄]=0.5 M.	61
Fig. 34 CA a) Carga total y efectiva y b) diferencia de cargas en muestras de BiVO ₄	62
Fig. 35 Proceso de obtención de celdas impresas 3D.....	64
Fig. 36 Prototipos de celda ufc más representativo.	66
Fig. 37 Diseño final #33 de celda ufc para PEC.....	67
Fig. 38 Construcción simulada de la celda ufc.....	68
Fig. 39 Conexiones principales de la celda ufc PEC	69
Fig. 40 CV evaluando BiVO ₄ con CE de a) Au, b) FTO, c) FTO PG y d) G PG. Condiciones: WE BiVO ₄ y Ref Ag AgCl _(sat) en [K ₂ SO ₄]=0.5 M y AM ppm con pH 7	70
Fig. 41 CV evaluando BiVO ₄ a) 10 ciclo con diferentes CE's y b) Diagramas de Nyquist	71

Fig. 42 Primera parte del DE 2 ⁵ en función de la respuesta obtenida por CV. Condiciones: CE = FTO, [K ₂ SO ₄]=0.5 M, [AM]=5ppm, I ₀ = 87.4 mW/cm ²	75
Fig. 43 Reacción redox entre AM y LAM.....	76
Fig. 44 CV en un medio de K ₂ SO ₄ + AM Off con FTO y BiVO ₄ como WE en la celda ufc...	77
Fig. 45 Primera parte del DE 2 ⁵ en función de la respuesta obtenida por LSV. Condiciones: CE = FTO, [K ₂ SO ₄] =0.5 M, [AM]=5ppm, I ₀ = 87.4 mW/cm ²	78
Fig. 46 Arreglo experimental para las pruebas de degradación de AM en sistema ufc.....	81
Fig. 47 a) Cromatograma del estándar del colorante AM por UPLC con detector PDA, columna C18 a 30°C y b) espectro de absorbancia UV-VIS tomado de (Melgoza et al., 2009)	83
Fig. 48 a) Curva de calibración para AM en UPLC-PDA y b) cromatogramas de AM a diferentes concentraciones con detector PDA	84
Fig. 49 Espectro de absorbancia de AM 5ppm en agua a pH = 7.....	86
Fig. 50 Espectros de absorbancia del diseño factorial 2 ³ a) Adsorción, b) Electrolisis, c) Fotocatálisis, d) Fotoelectrocatalisis y e) Fotolisis con AM.....	88
Fig. 51 Espectro de absorbancia del MB y LMB en agua a pH.. Imagen tomada de (Wales et al., 2010).....	91
Fig. 52 Tendencia de los tratamientos ufc vs bulk a) normal y b) normalizada	93
Fig. 53 Comparación entre resultados por UV-VIS y UPLC-PDA.....	94
Fig. 54 Cromatogramas con detector de masas QDA en UPLC a) AM y b) LAM.....	95
Fig. 55 Espectros de absorbancia con NM usando WE de a) TiO ₂ y b) BiVO ₄	100
Fig. 56 Fig. CV de BiVO ₄ en K ₂ SO ₄ 0.5M y naranja de metilo 5ppm (10mo ciclo).....	103
Fig. 57 Fig. 55 CV de BiVO ₄ en K ₂ SO ₄ 0.5M y naranja de metilo 5ppm (todos los ciclos)	103
Fig. 58 CV del Pt en K ₂ SO ₄ 0.5M.....	104
Fig. 59 CV del Pt en K ₂ SO ₄ 0.5M y NM 5ppm.....	104
Fig. 60 Películas de TiO ₂ por método de Spray sobre FTO.....	105
Fig. 61 CV de TiO ₂ en K ₂ SO ₂ 0.5M.....	105
Fig. 62 LSV de TiO ₂ en K ₂ SO ₄ 0.5M con luz, sin luz y luz interrumpida	106
Fig. 63 Espectro obtenido del SS Pico	106
Fig. 64 Dimensiones celda ufc versión #1.....	107
Fig. 65 Dimensiones celda ufc versión #5.....	108

Fig. 66 Dimensiones celda ufc versión #10.....	109
Fig. 67 Dimensiones celda ufc versión # 11.....	109
Fig. 68 Dimensiones celda ufc versión #15.....	110
Fig. 69 Dimensiones celda ufc versión #16.....	111
Fig. 70 Dimensiones celda ufc versión #18.1.....	112
Fig. 71 Dimensiones celda ufc versión #18.3.....	113
Fig. 72 Dimensiones celda ufc versión #18.2.....	113
Fig. 73 Dimensiones celda ufc versión #19.3-1	114
Fig. 74 Dimensiones celda ufc versión #19.3-2	115
Fig. 75 Dimensiones celda ufc versión #19.5-1	116
Fig. 76 CV del BiVO ₄ y CE de grafito en celda ufc	116

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Longitudes de onda respecto al color absorbido y observado	21
Tabla 2 Semiconductores más empleados en procesos PEC	27
Tabla 3 Perovskitas y TiO ₂ para degradación de colorantes.....	29
Tabla 4 Cuantificación de composición porcentual de BiVO ₄	42
Tabla 5 Composición del espectro de XPS para el C 1s.....	48
Tabla 6 Composición del espectro de XPS para el O 1s	49
Tabla 7 Composición del espectro de XPS para el Bi 4f.....	50
Tabla 8 Composición del espectro de XPS para el V 2p	51
Tabla 9 Factores y niveles del DE 2 ⁵	72
Tabla 10 Combinaciones del DE 2 ⁵	73
Tabla 11 Eficiencia de cargas en todas las combinaciones de factores	76
Tabla 12 DE 2 ³ para degradar AM.....	80
Tabla 13 Combinaciones para el 2 ³ para degradar AM	81
Tabla 14 Porcentaje de degradación del AM en base a espectrofotometría UV-VIS	89
Tabla 15 Análisis de varianza del DE 2 ³ degradación AM.....	90
Tabla 16 Porcentaje de degradación del AM en base a UPLC	92
Tabla 17 Mediciones del AM en base a DQO	96

ABREVIATURAS

AM: Azul de metileno

NM: Naranja de metilo

Ufc: microfluídica

LAM: Leuco azul de metileno

CV: Voltamperometría cíclica

LSV: Voltamperometría lineal

CA: Cronoamperometría

OCP: Potencial a circuito abierto

$E_{1/2}$: Potencial de media onda

Nm: nanómetros

Q: Carga

XPS: Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X

DRX: Difracción de rayos X

UV-Vis: Espectroscopia ultravioleta visible

SEM: Microscopio electrónico de barrido

UPLC: Cromatografía Líquida de Ultra Rendimiento

EDS: Espectroscopia de Energía Dispersiva

PEC: Fotoelectrocatalisis

PC: Fotocatalisis

EC: Electrocatalisis

RESÚMEN

El presente trabajo describe la evaluación y desempeño del material vanadato de bismuto (BiVO_4) por vías fisicoquímicas y fotoelectroquímicas, demostrando una alta estabilidad en los medios evaluados de sulfato de potasio (K_2SO_4) 0.5M, bajo perturbaciones lumínicas y diferentes potenciales aplicados. Esta estabilidad fue atribuida a su estructura monoclinica definida a partir de los difractograma de difracción de rayos X (DRX) que confirmaron la estructura cristalina del material, además de las caracterizaciones por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), Microscopio electrónico de barrido (SEM) y Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS). Asi mismo, se desarrolló una celda ufc con aplicación para procesos de fotoelectrocatalisis (PEC), la cual fue previamente caracterizada y comparada con respecto a una celda *bulk* a través de diferentes técnicas fotoelectroquímicas. Una vez caracterizado el material y las celdas, se montó el BiVO_4 dentro de la celda ufc, donde posteriormente se realizó un diseño de experimentos (DE) factorial para observar la respuesta de degradación del colorante azul de metileno (AM), evaluando 3 factores principales y sus interacciones: celda, potencial e iluminación. Los resultados obtenidos del DE fueron evaluados a partir de diferentes técnicas como: espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS), Cromatografía Líquida de Ultra Rendimiento (UPLC-PDA) y UPLC-masas, Demanda Química de Óxígeno (DQO). El análisis ANOVA del DE demostró que el factor de iluminación fue el único factor con un impacto significativo sobre la respuesta de degradación del AM. Sin embargo, la mayor eficiencia de degradación alcanzada fue por la técnica de PEC con un 66% para ambas celdas, esto demuestra que el proceso de luz y potencial aplicado sí que tiene una mayor respuesta favorable de degradación del AM, además de que los resultados son comparables entre ambas celdas, confirmando asi la hipótesis desarrollada a lo largo de este proyecto de tesis.

ABSTRACT

The present work describes the evaluation and performance of the material bismuth vanadate (BiVO_4) by physicochemical and photoelectrochemical routes, demonstrating a high stability in the evaluated media of potassium sulfate (K_2SO_4) 0.5M, under light perturbations and different applied potentials. This stability was attributed to its monoclinic structure defined from the X-ray diffraction diffractogram (XRD) that confirmed the crystalline structure of the material, in addition to the characterizations by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Induced Photoelectron Spectrometry (XPS). Likewise, a ufc cell with application for photoelectrocatalysis processes (PEC) was developed, which was previously characterized and compared with a bulk cell through different photoelectrochemical techniques. Once the material and cells were characterized, the BiVO_4 was mounted inside the ufc cell, where a factorial design of experiments (DE) was performed to observe the degradation response of the methylene blue (MB) dye, evaluating 3 main factors and their interactions: cell, potential and illumination. The results obtained from the DE were evaluated from different techniques such as: ultraviolet visible spectroscopy (UV-VIS), Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC-PDA) and UPLC-mass, Chemical Oxygen Demand (COD). ANOVA analysis of the DE showed that the illumination factor was the only factor with a significant impact on the degradation response of AM. However, the highest degradation efficiency achieved was by the PEC technique with 66% for both cells, this shows that the applied light and potential process does have a higher favorable response of MA degradation, in addition to the results being comparable between both cells, thus confirming the hypothesis developed throughout this thesis project.

CAPÍTULO 1. Fundamentos y generalidades

1.1 Introducción

La escasez del agua es una problemática mundial que aumenta año con año debido al crecimiento poblacional, urbanización acelerada y cambio climático. A la par, ha surgido una nueva preocupación por los denominados contaminantes emergentes “CE” presentes en el agua, los cuales engloban a colorantes, fármacos, nanoplasticos, detergentes, etc., (Bravo, 2009).

Estos CE se caracterizan por tener una alta estabilidad a condiciones atmosféricas, donde su descarga representa una problemática importante, ya que se ha demostrado que las tecnologías de tratamiento de aguas residuales actuales no son eficaces para la eliminación de este tipo de moléculas ya que son resistentes a la biodegradación por su naturaleza recalcitrante.

Un ejemplo importante son los colorantes azo ($N=N$), como el azul de metileno (AM), el cual tiene un amplio rango de aplicaciones, como lo es: industria, cosméticos, alimentos, laboratorios, etc. El tratamiento de las aguas que contienen colorantes es fundamental porque su color, incluso en bajas cantidades ($<1\text{mg/L}$), tiene un impacto significativo en la calidad del agua (Duc et al., 2013).

La eliminación de los compuestos azoicos es hoy en día, un reto para la obtención de agua apta para el consumo humano. Dentro de los tratamientos adecuados para la eliminación de los compuestos AZO se encuentran los procesos de oxidación avanzada, siendo los procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos, alternativas que han demostrado excelentes tasas de decoloración. No obstante, estos procesos propuestos no siempre logran la mineralización de los compuestos AZO, incluso se llegan a generar más residuos contaminantes. Por dichas razones, el estudio de materiales capaces de degradar este tipo de compuestos es importante.

Adicionalmente, el desarrollo de sistemas ufc con aplicación en fotoelectrocatalisis ha ido creciendo en los últimos años, donde existen diferentes configuraciones de diseño, pero todos con el objetivo de reducir el consumo de recursos y minimizar el impacto al ambiente. Considerando los argumentos expuestos, el empleo de los sistemas ufc para estos estudios, representa una alternativa novedosa que permitiría evaluar a detalle los diferentes factores involucrados en estos estudios.

1.2 Problemática y justificación

La presencia de contaminantes emergentes (CE) en cuerpos de agua representan un grave problema debido a los efectos que tienen sobre el medio ambiente y la salud pública. Además, estos CE provenientes de diferentes fuentes de descarga no logran ser eliminados de manera eficiente con los tratamientos y materiales convencionalmente usados. Esta situación genera el desarrollo de nuevos estudios enfocados en proponer tratamientos y materiales capaces de remover los CE de manera eficiente.

Muchos de los estudios enfocados al desarrollo de tratamientos, se realizan en sistemas de gran escala, como los *batch*, donde se realizan múltiples corridas para optimizar y/o estudiar diferentes fenómenos. Como desventaja, se requieren también grandes volúmenes de agua y reactivos, repercutiendo en una elevada producción de residuos y un consumo significativo de recursos. Además, cuando los resultados de estas investigaciones no son favorables, se incrementa la contaminación, contradiciendo así el objetivo principal de los mismos estudios.

Bajo esta premisa, el desarrollo de celdas ufc presentan una solución innovadora y eficiente. Estos dispositivos permiten trabajar con volúmenes mínimos de agua y reactivos, repercutiendo a su vez en una menor generación de residuos. Además, las celdas ofrecen la capacidad de estudiar los fenómenos involucrados en los tratamientos de manera precisa y controlada, tanto de forma aislada o en conjunto, mejorando así la reproducibilidad y confiabilidad de los resultados obtenidos. Esto facilita la optimización de los parámetros de estudio a la vez que se minimiza el impacto ambiental.

Por estas razones, en el presente proyecto se propone el desarrollo de una celda ufc, para estudiar los fenómenos asociados a procesos de fotoelectrocatalisis acuosa, utilizando como material de prueba un semiconductor tipo perovskita base vanadato (BiVO_4) y el colorante AM como contaminante modelo. Los resultados obtenidos a través del sistema ufc desarrollado se comparará con los obtenidos en un sistema bulk, con el fin de comprobar la viabilidad de uso y sustitución en futuros estudios. De esta manera, se busca reducir el uso de recursos hídricos y generación de residuos, manteniendo la calidad y confiabilidad de los resultados de estudio.

1.3 Hipótesis

La celda ufc desarrollada para el estudio de proceso de fotoelectrocátalisis acuosa, utilizando BiVO_4 como semiconductor y AM como contaminante modelo, producirá resultados equivalentes a los obtenidos a través de un sistema *bulk* además de mejorar el control de las variables de evaluación de los procesos. Esto lo validaría como plataforma de estudio alternativa en futuros estudios de fotoelectrocátalisis con diversos materiales y contaminantes, con las ventajas adicionales de mayor resolución de los resultados, menor consumo de agua, y disminución de la generación de residuos.

1.4 Objetivos

1.4.1 General

Diseñar, construir y caracterizar una celda ufc para procesos de fotoelectrocátalisis, utilizando BiVO_4 como semiconductor y colorante AM como prueba para estudiar y comparar su respuesta bajo diferentes condiciones respecto a lo obtenido en una celda *bulk* bajo las mismas condiciones.

1.4.2 Específicos

1. Sintetizar y caracterizar el BiVO_4 fisicoquímica y fotoelectroquímicamente.
2. Diseñar y optimizar una celda ufc para fotoelectrocátalisis.
3. Caracterizar la celda ufc y la celda *bulk* fotoelectroquímicamente.
4. Realizar experimentos de degradación de la molécula de AM usando un DE factorial.
5. Comparar las tasas de degradación, por vías fisicoquímicas UV-VIS, UPLC-PDA y UPLC-masas, DQO.

1.5 Marco Referencial

1.5.1 Contaminantes Emergentes (CE)

Se definen como sustancias químicas o materiales presentes en los ecosistemas, a menudo en bajas concentraciones de partes por millón, provenientes de prácticas antropogénicas cotidianas como los procesos domésticos, sanitarios, agrícolas e industriales, que suponen una amenaza real en la salud humana y el medio ambiente, los cuales no están sujetos a normas o restricciones sanitarias publicadas (Wells, 2013)(Awual, 2015)(Martín-Pozo et al., 2019). Los colorantes, tintes, productos de cuidado personal, antibióticos, fármacos, microplásticos, biocidas y aditivos industriales algunos son considerados por la EPA como CE (Richardson, 2009).

Estos CE son catalogados como peligrosos para el medio ambiente ya que la mayoría han demostrado una alteración en la calidad de los recursos naturales, en los procesos bioquímicos del medio ambiente y en la afectación a la salud de las especies vivas al ejercer efectos adversos como alteraciones endocrinas, mutagénesis, carcinogénesis, trastornos congénitos, etc. (Barroso et al., 2019), por lo que estos peligros han impulsado el estudio de sus fuentes, toxicidad, estabilidad fisicoquímica, destino y alternativas de degradación (Petrie et al., 2015)(Bolong et al., 2009)(Rivera-Utrilla et al., 2013).

1.5.1.1 Fármacos

Los fármacos son usados para combatir enfermedades y mejorar la salud de personas, animales y ecosistemas, llegando al ambiente por diferentes vías. A pesar de encontrarse en dosis bajas, la persistencia y liberación en el medio suponen un riesgo potencial a la salud (Mohammed et al., 2022), razón por la cual desde hace 15 años los fármacos son considerados como CE, ya que sus sustancias bioactivas se han encontrado en el ambiente, en su mayoría provenientes de aguas residuales de hospitales (Brown et al., 2006), donde las concentraciones son mayores que en las aguas residuales municipales (Seifrtová et al., 2008) de hogares privados, donde el 20% pertenece a fármacos caducados que son desechados a través de los drenajes (Götz & Keil, 2007).

Existen diferentes procesos de tratamiento para los fármacos, uno de ellos es la biodegradación usando bacterias pre adaptadas, sin embargo, para los fármacos del tipo antibiótico estos procesos no resultan adecuados (Al-Ahmad et al., 1999)(Alexy et al., 2004), mientras que los

proceso de oxidación avanzada (AOP's) son una potencial alternativa debido al proceso no selectivo de radicales $\cdot\text{OH}$ a las moléculas orgánicas, dando como resultado una mineralización completa (Ravina et al., 2002), como en el caso del tratamiento de ibuprofeno (Méndez-Arriaga et al., 2008), donde se utilizan materiales semiconductores adecuados como fotoánodos, como en el caso de la mineralización hasta del 87% de la molécula de sulfametoxazol usando un semiconductor de $\text{BiVO}_4/\text{Ag}_2\text{S}$ (Orimolade & Arotiba, 2020).

1.5.1.2 Productos de cuidado personal

Cualquier sustancia o mezcla de sustancias aplicadas a las partes externas del cuerpo humano (uñas, pelo, labios, piel y dientes) con el fin de limpiar, perfumar, proteger o cambiar su aspecto se denominan productos de cuidado personal (PCP's) (Peck, 2006). Las fragancias, cosméticos, cremas corporales y repelentes de insectos son algunos de los productos de cuidado personal (PCP's) con presencia en aguas superficiales y subterráneas a niveles de concentración de ng/L a $\mu\text{g/L}$ (Sui et al., 2015). Se ha observado que la exposición constante con ciertos PCP's pueden tener consecuencias y efectos no deseados en los seres humanos, los ecosistemas y sus especies (Corbel et al., 2009)(Heberer, 2003), ya que son un grupo único de contaminantes medioambientales capaces de inducir efectos fisiológicos en el ser humano a dosis bajas, junto con los fármacos (Ebele et al., 2017). Sin embargo la atención a los PCP's es mucho menor en comparación con otros productos (Peck, 2006). Un ejemplo son los parabenos (usados mayormente en cosméticos), que causan deterioro de la función tiroidea, estrés oxidativo, carcinogénesis hepática y alteraciones endocrinas (Darbre et al., 2004)(Yueh & Tukey, 2016). Otro ejemplo es el triclosán, que se encuentra en la lista de los 10 contaminantes más comunes en el medio terrestre y acuático (Huang et al., 2016), debido a su uso generalizado en productos de cuidado personal, plásticos, textiles y acrílicos, así como su eliminación insuficiente (Dann & Hontela, 2011), causando problemas de alteraciones endocrinas, neurotoxicidad y disfunción mitocondrial .

1.5.1.3 Pesticidas

Los plaguicidas (insecticidas, fungicidas, herbicidas, bactericidas, larvicidas, etc.), son un grupo de compuestos químicos que se usan para restringir el desarrollo de una amplia gama de organismos nocivos, como: plagas, insectos, malas hierbas y otros (Abhilash & Singh, 2009). Según un informe de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la

Agricultura (FAO), en 2016 se utilizaron 4.1 millones de toneladas (Mt) de plaguicidas en todo el mundo, y los herbicidas representaron la mayor proporción del uso de plaguicidas (FAO, 2024), donde su consumo se asocia a riesgos potenciales para la salud, como leucemia infantil, anemia, insuficiencia renal, defectos congénitos, además se cree que induce anomalías y mutaciones del ADN, así como cáncer, alteraciones hormonales, asma, alergias e hipersensibilidad (Gholami, M., Mosakhani, Z., 2022)(Van Maele-Fabry et al., 2010).

1.5.1.4 Colorantes

Los colorantes y pigmentos son los componentes más utilizados para añadir un color o cambiar el color de algo. Los colorantes son solubles en el medio de aplicación (se dispersan a nivel molecular), además sus propiedades de color están definidas exclusivamente por su estructura química ya que son moléculas orgánicas disueltas; mientras que los pigmentos son insolubles en el medio (se dispersan en forma de partículas) (Arthur D Broadbent, 201 C.E.). Ambos son usados en textiles, farmacéutica, medicina, alimentos, cosméticos, plásticos, pinturas, investigación, entre otros (Fouda & Hassan, 2024). Los colorantes proporcionan un color más brillante que los pigmentos convencionales, pero son menos estables a la luz y menos permanentes en el medio.

Existen 2 tipos de colorantes: naturales (plantas, animales, minerales) y los sintéticos (derivados del petróleo) los cuales fueron descubiertos por el químico inglés W.H. Perkin in 1856 (Singh HB, 2014; Travis, 1990). Su característica general es que el color impartido por el colorante a la solución resultante depende de las propiedades electrónicas de la molécula cromófora.

Se conoce como cromóforo a un grupo covalentemente insaturado que tiene la capacidad de absorción de radiaciones electromagnéticas en las regiones UV y/o visible, causando que se lleve a cabo una excitación electrónica, donde un electrón se desplaza a un nivel de energía electrónica superior desde uno inferior. Por lo tanto, un cromóforo puede o no impartir color, dependiendo de la región del espectro donde este absorba. Algunos de los cromóforos más representativos son: $C=C$, $C\equiv C$, $C=:O:$, $C\equiv N:$, $:N=N:$, $:NO_2$ (Bhavesh J. Gangani, 2014).

Cromóforos como $C=C$ o $C\equiv C$ tienen transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, mientras que $C=:O:$, $C\equiv N:$ o $:N=N:$ tienen transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$. Estos componentes directamente relacionados

con la estructura química de la molécula tienen relación directa con la longitud de onda que absorbe, el cual es un factor determinante en el color final observado (Tabla. 1).

Tabla 1 Longitudes de onda respecto al color absorbido y observado

Longitud de onda absorbida (nm)	Color absorbido	Color observado
400–435	Morado	Amarillo - Verde
435–480	Azul	Amarillo
480–490	Verde- Azul	Naranja
490–500	Azul - Verde	Rojo
500–560	Verde- Azul	Morado
560–580	Amarillo - Verde	Morado
580–595	Amarillo	Azul
595–605	Naranja	Verde- Azul
605–700	Rojo	Azul - Verde

Los colorantes se pueden clasificar por su estructura química, destacando principalmente los colorantes tipo azo, ya que representan el 60% de todos los colorantes (Devi et al., 2009). Estos colorantes contienen uno o más dobles enlaces nitrógeno-nitrógeno (-N=N-) (Erdemo et al., 2008), esto permite la generación de una amplia variedad de estructuras orgánicas, en las cuales al menos un grupo azo está unido a un grupo aromático, generalmente en ambos grupos azo.

A causa de su relativa sencillez de síntesis, los colorantes azo son el grupo más importante de colorantes sintéticos en la industria textil, farmacéutica, plástico, cuero, papel e impresión.

El colorante azul de metileno (AM) pertenece al grupo azo, y es de los más usados en diferentes áreas y aplicaciones. Su estructura molecular (Fig. 1), se compone de un anillo central de fenotiazina, que consiste en dos anillos bencénicos unidos con un átomo de nitrógeno y un átomo de azufre. Esta configuración de anillos le permite tener la capacidad de absorber en la región del espectro visible, lo que le confiere su color azul característico. Por otra parte, hay dos grupos dimetilamino (-N(CH₃)₂) unidos en los respectivos extremos de los anillos aromáticos. Finalmente, la molécula se encuentra presente como un catión, debido a la protonación de los grupos amino, acompañado de un anión cloruro (Cl⁻) que se encarga de equilibrar la carga.

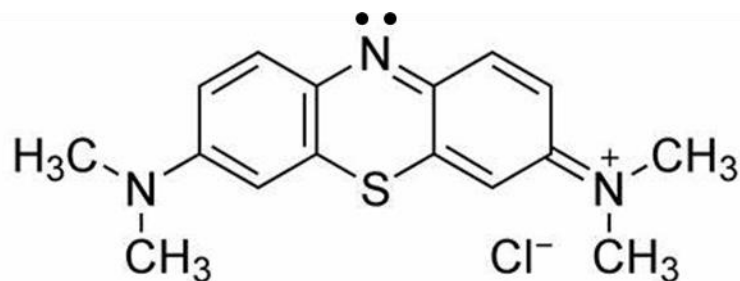


Fig. 1 Estructura molecular del AM

El colorante AM tiene un elevado grado de toxicidad en los ecosistemas, no solo por su color, sino también por el hecho de que sus productos de descomposición (aminas incoloras) son tóxicas y mutagénicas para organismos vivos (Dougherty et al., 2010) y de ahí el problema para su degradación no solo de los colorantes, si no de los CE en general.

1.5.2 Procesos de Oxidación Avanzados (AOP's)

Los CE amenazan a escala mundial el medio ambiente debido a su diversidad, carácter recalcitrante y bioacumulación, incorporado al hecho de que los actuales sistemas de tratamiento de aguas residuales no tienen la capacidad para degradarlos (Olatunde et al., 2020).

En las últimas décadas los procesos de oxidación avanzada (AOP's) han sido empleados en la remoción o degradación de contaminantes recalcitrantes, partiendo de la generación de especies altamente oxidativas, como: $\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, etc. (He et al., 2025). Las principales tecnologías de oxidación avanzada son la ozonificación, proceso Fenton, fotocátalisis y fotoelectrocátalisis.

Los procesos de fotocátalisis para la reducción de efluentes tóxicos ha sido objeto de estudio desde la década de 1980, desde el estudio de la cinética de las reacciones químicas, síntesis y caracterización de materiales y optimización de procesos (Vante, 2003).

En fotocátalisis y fotoelectrocátalisis heterogénea, el catalizador (material semiconductor) se encuentra en una fase distinta al reactivo. Al momento de incidir luz sobre el material y la aplicación de un potencial (para el caso de fotoelectrocátalisis), se promueven reacciones en las que los contaminantes se transforman en compuestos más biodegradables, los cuales pueden llegar a una mineralización completa.

1.5.3 Fotoelectrocatalisis (PEC)

Los procesos fotoelectrocatalíticos (PEC) combinan la electrocatalisis y la fotocatalisis, basándose en la excitación de un material semiconductor por la irradiación de luz, a la vez que se aplica un campo eléctrico externo (Bessegato et al., 2015). Esto reduce las reacciones secundarias en el proceso electrocatalítico y mejora la eficiencia del proceso al facilitar la separación y generación de productos (Kim et al., 2024; L. W. Wang et al., 2023).

La primera vez que se realizó un proceso PEC, fue en 1972 por Fujishima y Honda, quienes usaron un electrodo de TiO_2 y Pt, como ánodo y cátodo respectivamente, en la división fotoelectrocatalítica del agua (Fujishima & Honda, 1972). A partir de 1972, el proceso PEC se ha utilizado en la producción de energía, reducción de CO_2 , oxidación de compuestos orgánicos e inactivación de microorganismos, etc. (Brugnera et al., 2013; Cardoso et al., 2010; Lianos, 2011).

1.5.4 Materiales semiconductores

Un semiconductor es un material que posee la capacidad de actuar como un conductor eléctrico o como un aislante eléctrico, dependiendo de las condiciones en que se encuentre. Esta conductividad está basada en los portadores de carga llamados electrones, a través de la falta de estos (huecos) (Velazco, 2012).

Los semiconductores pueden ser clasificados como intrínsecos (elementos químicos) ó extrínsecos (elementos impurificados o compuestos químicos). Estos materiales, a temperatura ambiente y en reposo, no son buenos conductores eléctricos, lo cual es debido a su distribución electrónica y los enlaces que forman. Sus propiedades se explican mejor a través de la teoría de bandas.

1.5.4.1 Teoría de Bandas

La teoría de bandas se ocupa de explicar cómo se da la conducción eléctrica en los materiales, partiendo del supuesto de que, si se juntan 2 átomos a través de su último orbital, se juntan 2 orbitales atómicos, lo cual lleva a la generación 2 orbitales moleculares, por lo que se puede decir que se si se combinan N orbitales atómicos se obtiene N orbitales moleculares (Velazco, 2012). Además, la teoría se basa en el análisis de la conducción eléctrica desde un punto de vista energético a través de la energía de los e^- cuando sus respectivos átomos forman un sólido.

Existen 3 regiones de energía: la banda de valencia, banda de conducción y la banda prohibida (*bandgap*) (Fig. 2).

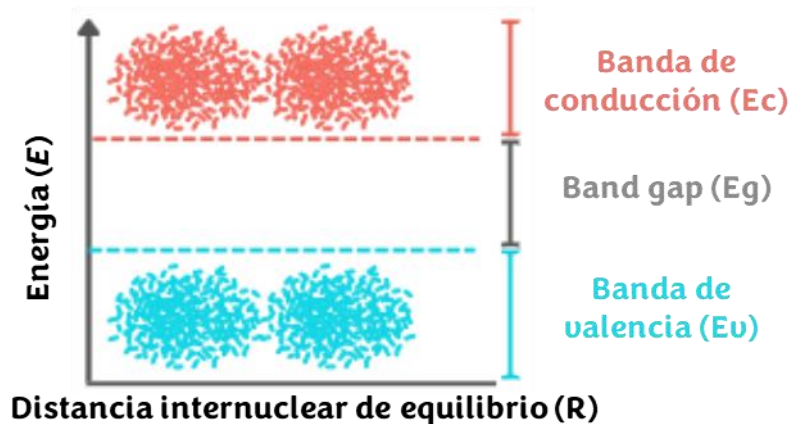


Fig. 2 Diagrama de banda de energía de un semiconductor en contacto con electrolito, banda de conducción (E_c), banda de valencia (E_v) y band gap (E_g). Adaptada de (Finklea, 1988)

Los niveles de valencia forman la banda de valencia, y los primeros niveles de excitación están en la banda de conducción. Entre estas dos bandas hay un espacio de energía prohibida (*bandgap*), que es la energía que necesita un electrón de la banda de valencia para moverse a la banda de conducción. En los materiales aislantes, este espacio es grande, mientras que en los semiconductores es menor (Sigaut & Knoblauch, 2001).

1.5.4.2 Separación de carga

Para que un semiconductor pueda conducir electricidad, necesita que los e^- se exciten térmicamente y adquieran movilidad a lo largo de los niveles vacíos, ya que en condiciones estables la banda de valencia está completamente ocupada y la banda de conducción totalmente vacía. Y para poder formar estos portadores de carga, se pueden realizar a través de 3 mecanismos: generación térmica, dopaje y foto-excitación (Haram, 2007).

La foto-excitación es la más importante para este trabajo y se produce cuando un fotocatalizador absorbe energía de una fuente de luz, permitiendo la generación de los pares $e^- h^+$ si la energía del fotón ($h\nu$) es igual o superior a la energía del *bandgap* del material (Hassaan et al., 2023).

1.5.4.3 Mecanismo de Foto Oxidación

Este proceso incorpora una gran cantidad de eventos que son posteriores al resultado del evento principal: la descomposición de la molécula de agua. El proceso inicia con la absorción de un fotón por medio de un fotocatalizador (semiconductor), que finalmente induce la

descomposición del agua en productos tales como O_2 e H_2 (Kumar & Dixit, 2017). Durante el proceso, se forman especies oxidantes tales como huecos fotogenerados y radicales libres, los cuales son parte de las especies reactivas del oxígeno, además de iones y peróxidos.

Un radical libre contiene uno o más electrones no apareados, es decir un e^- que se encuentra solo en su orbital (Phaniendra et al., 2015). A causa de este desequilibrio, los radicales libres son fuertemente reactivos frente a otras especies, ya que tienden a formar pares de electrones para poder estabilizarse, ya sea que done o tome el e^- desapareado a otra molécula, sin embargo, esta otra molécula será transformada en un nuevo radical libre, de lo cual se llega a concluir una de las principales características de los radicales libres, y es que causa reacciones en cadena ya que un radical genera otro, y así sucesivamente (Carvajal, 2019).

Existen diferentes mecanismos en la foto-oxidación, los principales son la fotólisis y la fotocatalisis. La fotólisis es un proceso químico por medio del cual se da la absorción de la luz (energía radiante) permitiendo así la ruptura de una molécula en componentes más simples (Hofzumahaus et al., 1999). Como ya se había mencionado en un apartado anterior, a todos los procesos químicos que ocurren bajo irradiación y utilizan un semiconductor disperso en un fluido se considera como fotocatalisis, y en esta ocurren transformaciones moleculares foto-inducidas o reacciones que tienen lugar en la superficie del catalizador (Prihod'ko & Soboleva, 2013).

El mecanismo por medio del cual oxidan y se realiza la degradación de contaminantes viene explicado en la Fig. 3. Inicialmente se encuentran los e^- en la banda de valencia (Figura 3.a), y a través del suministro de energía (la cual debe ser mayor que el *bandgap*) se lleva a cabo una excitación de estos e^- , los cuales se transfieren a la banda de conducción generando h^+ , de manera que en la banda de valencia se produce el fenómeno de oxidación (pérdida de e^-) y en la banda de conducción el fenómeno de reducción (ganancia de e^-) (Figura 3.b), donde posteriormente los huecos (h^+) reaccionan con el H_2O formando radicales hidroxilo ($\cdot OH$), los cuales serán los encargados de oxidar (degradar el contaminante), mientras que los e^- que ahora se encuentran en la banda de conducción reaccionan con el O_2 formando radicales superóxido ($O_2\cdot^-$), los cuales no degradan, pero si ayudan a la producción de más radicales hidroxilo (Figura 3.c).

Para que este mecanismo pueda darse de manera satisfactoria y eficiente, existen diversos factores que se deben de tener en cuenta, como el tipo de material, su estructura cristalina, valor de pH, temperatura, etc. (C. Li et al., 2022).

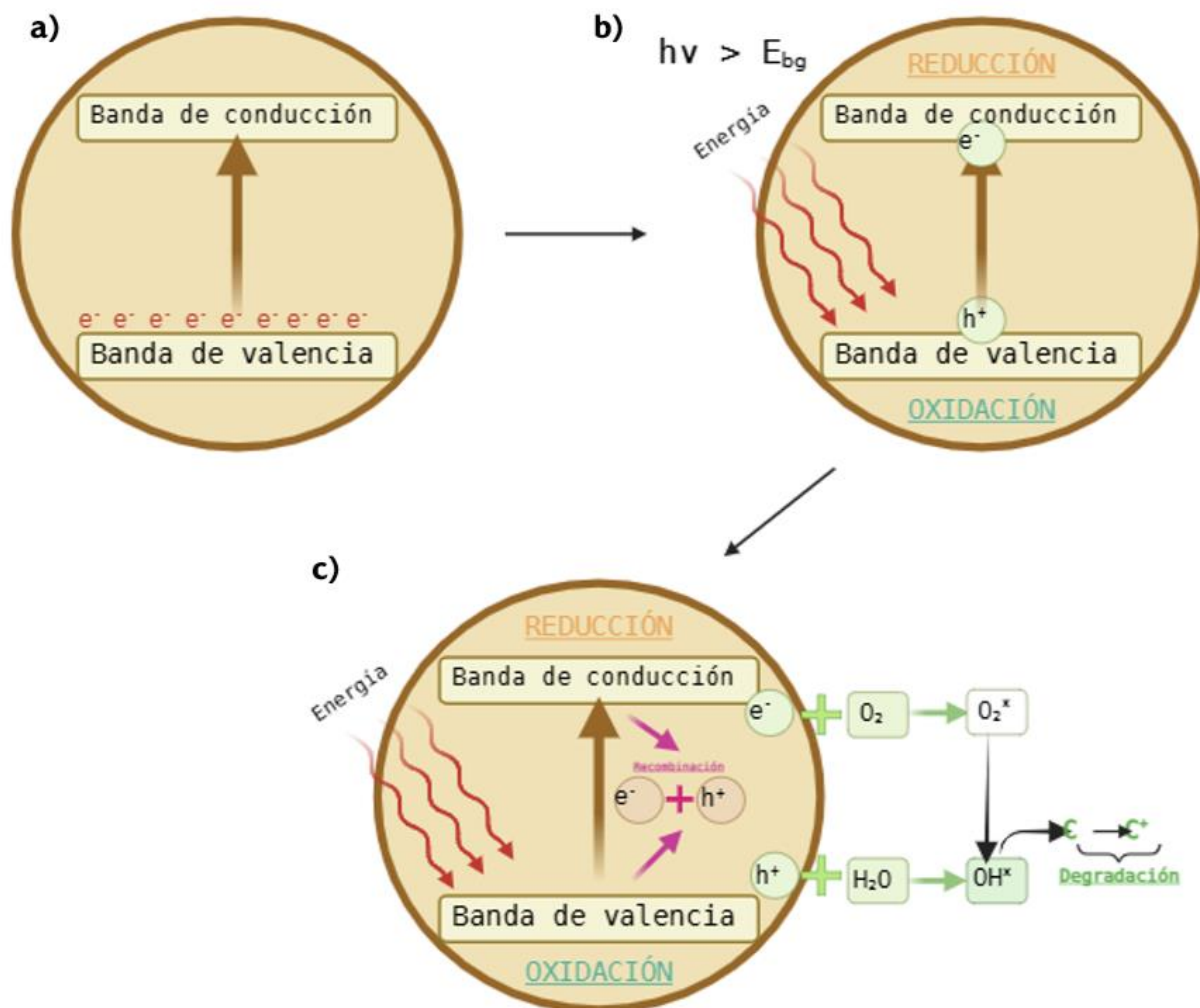


Fig. 3 Mecanismo de oxidación en fotocatalizadores. (a) Estructura inicial con e^- en la banda de valencia. (b) Absorción de energía de fotones ($h\nu$) promoviendo e^- a la banda de conducción, generando h^+ en la banda de valencia. (c) Participación de los portadores de carga formando especies activas ($\cdot OH$ y $O_2^{\cdot-}$) responsables de la degradación de contaminantes

En los procesos de fotoelectrocatalisis (PEC), el fotoelectrodo (semiconductor) pasa por dos fases. La primera es la activación bajo irradiación lumínica (foto-excitación), donde se lleva a cabo la separación de e^- y fotogeneración de h^+ . Como segunda fase los e^- se transfieren al contraelectrodo por los efectos de polarización aplicada, donde se produce la reducción catódica y la oxidación anódica (Yao et al., 2018).

1.5.4.4 Materiales fotoelectrocatalizadores

Algunos de los materiales usados comúnmente son: TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, etc. (Tabla 2), donde muchos de estos tienen la característica principal de que absorben parte de la radiación del espectro solar en aproximadamente una longitud de onda mayor a 410nm (Vante, 2003).

Tabla 2 Semiconductores más empleados en procesos PEC

Semiconductor	BandGap (eV)	nm
TiO ₂	3 - 3.2	387
ZnO	3.2	387
Fe ₂ O ₃	2.2	516
WO ₃	2.7	459
SnO ₂	3.5	354
SrTiO ₃	3.4	364
CdS	2.4	516
ZnS	3.7	335

Hasta el momento, el material más usado ha sido el TiO₂ debido a su alta estabilidad a la corrosión química, su buena actividad catalítica en todo el rango de pH, además de carecer de toxicidad y tener un bajo costo. Sin embargo, su principal desventaja es el valor de la energía de su *bandgap* (3.2 eV), que indica que requiere de radiación ultravioleta ($\lambda < 390\text{nm}$), para su activación, y esta fuente es muy limitada ya que únicamente abarca el 4% del espectro solar, además de presentar un alto grado de recombinación de cargas (e^- y h^+). Por estas razones es que se siguen buscando nuevos materiales alternativos que superen este tipo de desventajas, siendo los óxidos de metales de transición interna una nueva clase importante de materiales para procesos PEC (Zabara et al., 2024).

Los óxidos mixtos, permiten modular las propiedades del electrodo, debido a la interacción electrónica entre los diferentes metales que los constituyen, esta interacción es la causa de las propiedades del material y su superficie, permitiendo disminuir la energía de activación de las reacciones (Vante, 2003), y se pueden clasificar los óxidos metálicos según su:

- Número de especies metálicas que lo conforman: los óxidos simples tienen una única especie metálica (NiO, RuO₂, Cr₂O₃), mientras que los mixtos contienen más de un metal (SrFeO₃, NiCo₂O₄).

- Número de especies constituyentes: binario M-O (CuO), ternario M-M'-O (MgFe₂O₄), cuaternario M-M'-M''-O.
- Estructura: Perovskitas (ABO₃), espinelas (AB₂O₄), y pirocloros (A₂B₂O₇), donde A y B son metales en coordinación tetraédrica (A) y octaédrica (B) con los oxígenos.

Los perovskitas se caracterizan por poseer un catión de gran tamaño (A) con estados de oxidación I, II o III, y un catión de transición (B) que puede adoptar estados de oxidación II, IV y V. Además de que pueden presentar estructuras cúbicas u ortorrómbicas (Fig. 4)

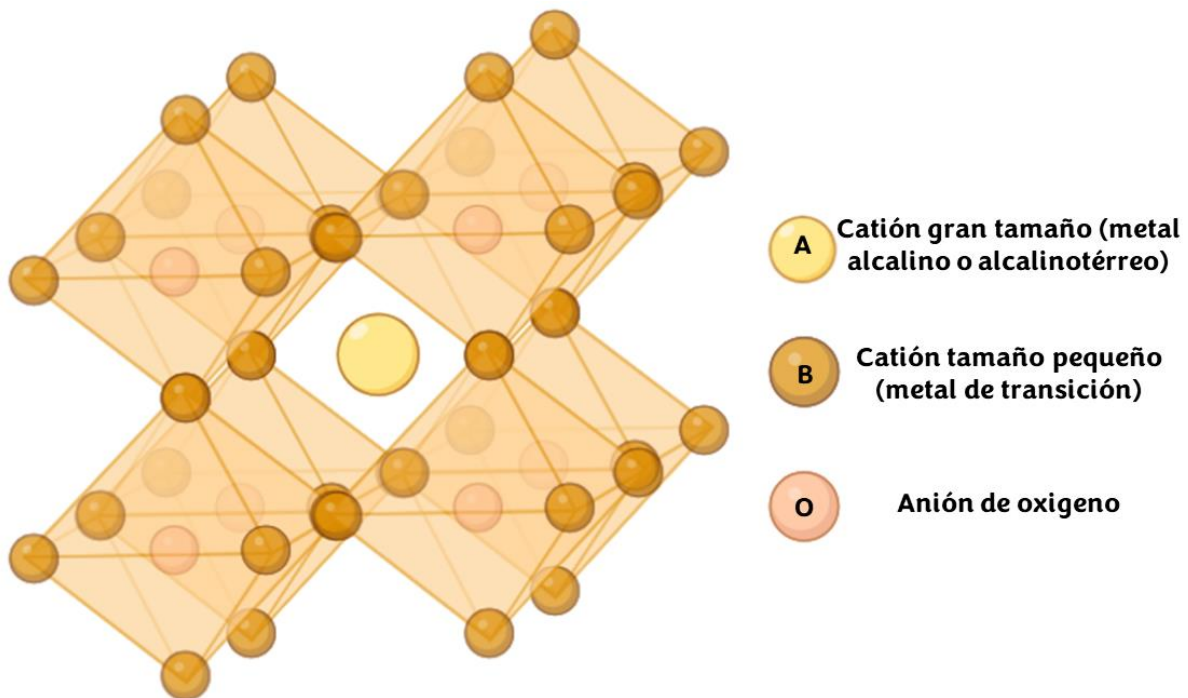


Fig. 4 Estructura de un óxido mixto tipo perovskita

Los más destacados en los últimos años son:

- Ag₃VO₄ presenta valores de energía de *bandgap* de 2.0 a 2.2 eV. Este es el intervalo de banda más estrecho en comparación con otros vanadatos de plata (α -AgVO₃, β -AgVO₃, Ag₄V₂O₇). Esta particularidad facilita la migración de los huecos fotogenerados y permite que los sitios de reacción para la evolución del O₂ se puedan generar fácilmente sobre la superficie. Esto se debe a que la proporción de iones Ag⁺ que contribuyen a la formación de la banda de valencia sea mayor (Konta et al., 2003).

- CuV_2O_6 es un vanadato de cobre triclinico de tipo n que presenta una energía de bandgap de 1.95 eV, mientras que el $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ es un vanadato de cobre monoclinico de tipo n con una energía de *bandgap* de 1.98 eV (Guo et al., 2015). Estas energías estrechas y su excelente estabilidad contra la fotocorrosión han llevado a los vanadatos de cobre a la vanguardia de los materiales de fotoánodos emergentes para la generación de combustibles solares, así como su uso como fotoelectrocatalizadores (Hossain et al., 2019).
- BiVO_4 es un vanadato de bismuto monoclinico de tipo n con una energía de *bandgap* de 2.4 eV, el cual se ha convertido en uno de los fotocatalizadores y fotoánodos sensibles a la luz visible más prometedores para la oxidación del agua, debido a sus ventajas como: la absorción eficiente de la luz en la región de la luz visible, la buena movilidad del portador, las facetas expuestas controlables y las propiedades no tóxicas (Qi et al., 2022).

En la Tabla 3 se proporciona información sobre algunos materiales tipo perovskita y TiO_2 usados para la degradación de colorantes tipo azo.

Tabla 3 Perovskitas y TiO_2 para degradación de colorantes

Semiconductor	Bandgap (eV)	Especificaciones	Contaminante	% degradación	Método	Bibliografía
N-TiO ₂	3 – 3.2	Reactor de 200mL con sistema de refrigeración	Azul de metileno	70%	Síntesis solvotérmica	(Touati et al., 2016)
			Naranja de metilo	99%		
sGO-Ag ₃ VO ₄ /Ag integrado con La(OH) ₃	2.1	(100mL muestra y 50 mg de fotocatalizador)	Azul de metileno	99.95%	Deposición sonoquímica	(Priyanka et al., 2020)
			Rodamina B	97.70%		
			Naranja de metilo	62.37%		
			Ácido rojo 18	51.68%		
CuV ₂ O ₆	1.95	100mL muestra y 0.5 g de fotocatalizador	Rojo de metilo	98.7%	Síntesis hidrotermal	(Prasad et al., 2018)
			Metales pesados	96.10%		
Cu ₂ V ₂ O ₇ /Cu ₃ V ₂ O ₈ /g-C ₃ N ₄	1.97	100mL muestra y 50 mg de fotocatalizador	Azul de metileno	96.2%	Síntesis de recalentamiento	(Feng et al., 2022)
			Rodamina B	97.3%		
			Ciprofloxacina	83%		
			Tetraciclina	86%		
BiVO ₄	2.45		Azul de metileno	98.79%	Síntesis hidrotermal	(Srinivasan et al., 2022)

		Fotorreactor casero de 100 mL	Naranja de metilo	15.58%		
--	--	-------------------------------	-------------------	--------	--	--

La Fig. 5 muestra el proceso esquemático para la eliminación de contaminantes a través de las superficies de una partícula de TiO_2 (Pant et al., 2019) y BiVO_4 con sus correspondientes valores de *bandgap*.

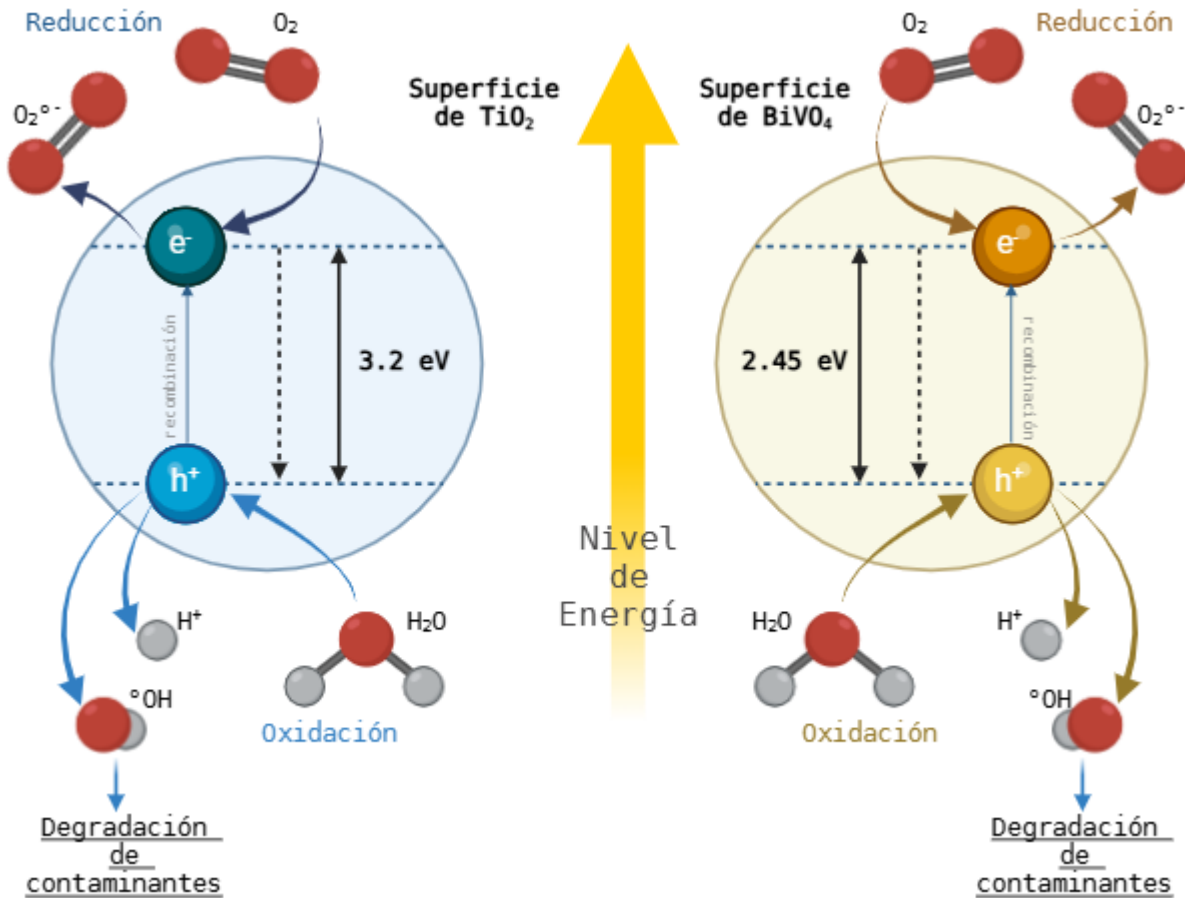


Fig. 5 Proceso de oxidación en partículas de TiO_2 adaptado de (Pant et al., 2019) y BiVO_4

1.5.5 Microfluídica (ufc)

La microfluídica (ufc) estudia el movimiento y la interacción de fluidos en una escala de micrómetros, permitiendo manipular con mayor control y sensibilidad los fluidos (Valentin, R.; Raheel, 2017). Esta característica permite que estos dispositivos tengan aplicaciones únicas, que difícilmente se podrían lograr en regímenes de macroescala (Di Carlo et al., 2007)(Nie et al., 2006)(Teh et al., 2008).

Los sistemas ufc estudian los sistemas que procesan o manipulan pequeñas cantidades (10^{-9} a 10^{-18} Lt) de fluidos, utilizando canales con dimensiones de decenas a cientos de micrómetros, aportando ventajas obvias, desde la utilización de cantidades muy pequeñas de muestras y reactivos, bajo costo, tiempos de análisis cortos, hasta un permanente flujo laminar (Whitesides, 2006).

Estas ventajas, han ofrecido un amplio campo de aplicación en la química, biología y medicina, y en los últimos años estos dispositivos han tomado igual importancia en diversos estudios científicos como los electroquímicos, debido a que se puede aprovechar el control del transporte de masa y el entorno de reacción, repercutiendo en una alta sensibilidad y selectividad, llevando a la creación y estudio de diferentes dispositivos, como lo son las celdas ufc, celdas de flujo de electro-reducción, biosensores de ufc, así como sensores y procesadores de nano fluidos (T. Li et al., 2021).

1.5.5.1 Sistemas ufc para fotocatalisis y fotoelectrocatalisis

La utilización de sistemas ufc para procesos de descontaminación de agua por técnicas de fotocatalisis ha sido reportados con mucha mayor frecuencia, en comparación con los fotoelectrocatalíticos.

Sin embargo, los micro-reactores utilizados en aplicaciones de PC y PEC tienen la capacidad de superar obstáculos característicos de los reactores a granel (*bulk*), como la limitación de transferencia de fotones, limitación de transferencia de masa, deficiencia de oxígeno y falta de control en las vías de reacción. Además de que ofrece ventajas particulares como un bajo consumo de material y muestras de agua, un control preciso del flujo y que los tiempos de residencia son mucho más cortos. Estas razones, posicionan a los sistemas ufc como sistemas con alto potencial para aplicaciones industriales de alto rendimiento en el tratamiento de agua, así como en aplicaciones específicas como el cribado rápido y estudios parametrizados de materiales semiconductores (N. Wang et al., 2014).

Las principales ventajas que aporta la ufc en proceso PC y PEC son:

- Área de superficie grande: El poco volumen utilizado dentro de los sistemas ufc permiten tener una amplia relación área : volumen (Lei et al., 2010; Meng et al., 2013).

- Corta longitud de difusión: En los sistemas ufc, la capa (altura del canal) está dentro del rango de 10-100 μm , promoviendo una rápida difusión de las moléculas orgánicas hacia la superficie activa del material, mejorando así la eficiencia del proceso. (N. Wang et al., 2014)
- Tiempo de residencia uniforme: Ya que predominan los flujos laminares dentro de la ufc, se garantiza que el tiempo que tarda una muestra de agua en fluir a través del sistema, es igual al tiempo de reacción PEC (igual degradación en distintos puntos del flujo en contacto con el semiconductor) (Lei et al., 2010)
- Irradiación uniforme: Usualmente los sistemas ufc implementan una película fotocatalítica bajo una fina capa de fluido, esto permite obtener una irradiación casi homogénea en toda la superficie de reacción, maximizando la eficiencia fotónica (Herrmann, 2007).
- Tiempo de reacción corto: La combinación de los factores anteriormente mencionados promueven con mayor rapidez los procesos de reacción, logrando degradaciones importantes en cuestión de minutos (N. Wang et al., 2013) a comparación de reactores *bulk* que requieren horas (Oelgemöller & Griesbeck, 2002).

Un sistema ufc PEC presenta propiedades superiores aumentando la transferencia de masa, el control de las condiciones de reacción (magnitud y polaridades aplicadas, así como una fácil selectividad de las vías de reacción (N. Wang et al., 2017). Estas características hacen a estos sistemas ufc PEC ideales para el estudio de los mecanismos y cinética de descontaminación de moléculas orgánicas (N. Wang et al., 2012).

1.5.5.2 Tipos de sistemas ufc para PC y PEC

Los diseños de sistemas ufc para aplicaciones de PC y PEC se pueden clasificar en cuatro tipos (Fig. 6), respecto a la sección transversal perpendicular al flujo dentro del reactor (N. Wang et al., 2014):

- Microcapilar: Una capa del material semiconductor recubre la pared interna del tubo capilar, por donde circula la muestra de agua y por donde se ilumina desde el exterior (Fig. 6 a).

- Un solo canal: Este tipo de diseños utiliza un único canal por el cual entra y sale todo el flujo de agua, de manera recta (Fig. 6 b).
- Múltiples canales: Emplea una red de microcanales conectados entre sí, por donde pasa todo el volumen de agua inyectado (Fig. 6 c).
- Plano: El canal se encuentra expandido lateralmente sobre una superficie plana (Fig. 6 d).

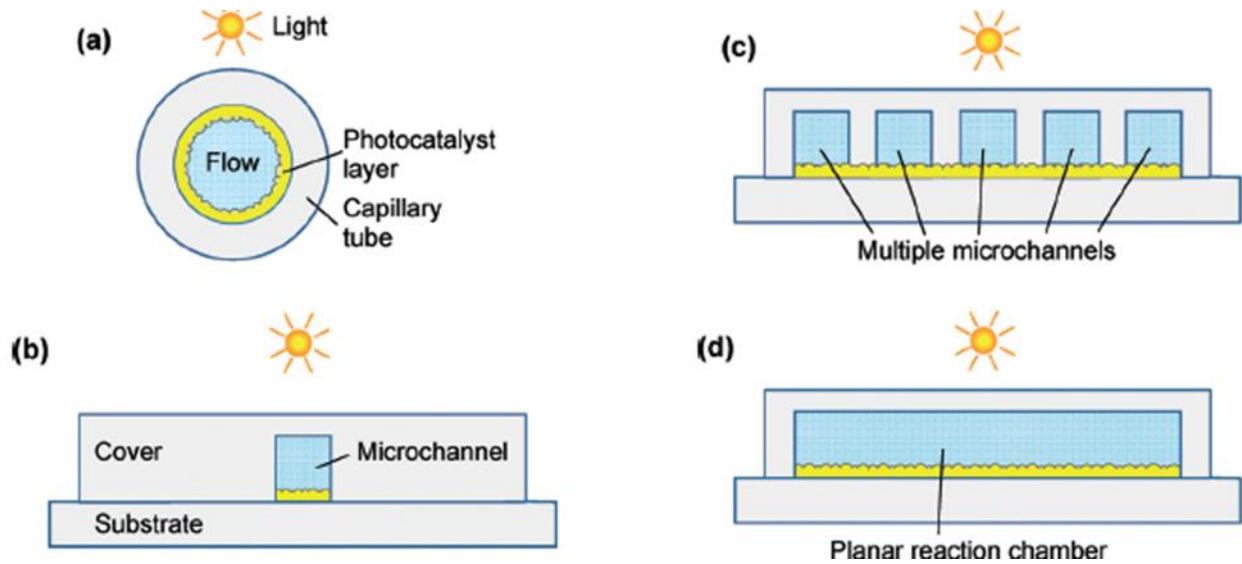


Fig. 6 Clasificación sistemas ufc para fotoelectrocatalisis, diseño a) Microcapilar, b) Un solo canal, c) multicanales y d) plano. Tomado de (N Wang et al, 2014)

Las diferencias de diseño entre un sistema ufc y otro tienen un impacto directo sobre el rendimiento, la eficiencia de irradiación de fotones, en la fabricación y armado de los materiales sobre las celdas y sobre posibles escalamientos a nivel macro (N. Wang et al., 2013),

1.5.5.3 Materiales de construcción de sistemas ufc

La obtención de superficies transparentes en los sistemas ufc son más recomendables para poder obtener una cuantificación y visualización más precisa sobre las interacciones químicas, biológicas y mecánicas que ocurren dentro de los sistemas (Valentin, R.; Raheel, 2017). Los métodos más comunes para la fabricación de sistemas ufc son la litografía blanda (Tseng et al., 2014), la xurografía (Bartholomeusz et al., 2005) y la ufc sobre papel (Carrilho et al., 2009).

La impresión 3D promete reducir la complejidad y costos para la fabricación de la ufc.

CAPÍTULO 2. Síntesis y evaluación del BiVO₄

2.1 Síntesis BiVO₄

Para la síntesis del BiVO₄ se reprodujo la metodología desarrollada por (Cardenas-Martinez, 2023) que consta de 3 pasos principales: lavado del FTO, proceso de electrodeposición de Bismuto metálico (Bi⁰) sobre el FTO y síntesis térmica.

1. Lavado del FTO

El primer paso es el lavado del FTO (óxido de estaño dopado con flúor), ya que sobre estos vidrios eléctricamente conductores se realiza la electrodeposición de Bi⁰, por lo que su correcta limpieza es muy importante. Este proceso de lavado y limpieza consta de 3 pasos Fig. 7, el primero es ultrasonicar el FTO en una solución de acetona durante 15 minutos a temperatura ambiente, después ultrasonicar en una solución de isopropanol durante 15 minutos y finalmente ultrasonicar en agua desionizada durante 15 minutos, teniendo un total de 45 minutos en ultrasonicado en diferentes soluciones, con el fin de garantizar la correcta limpieza y remoción de posibles contaminantes en la superficie del FTO.

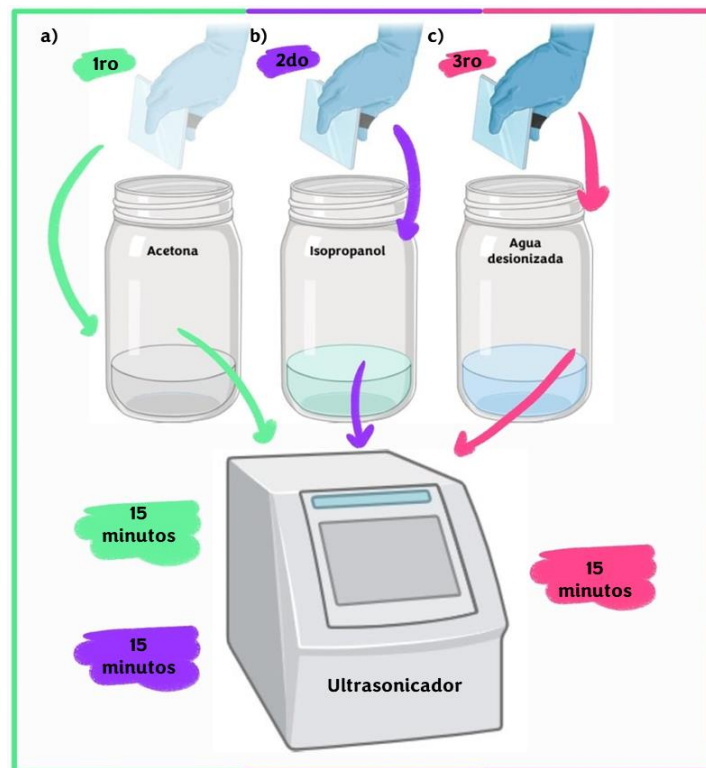


Fig. 7 Proceso de limpieza de FTO por ultrasonido por 15 minutos en a) acetona, b) isopropanol y c) Agua desionizada. (Cárdenas, 2023).

2. Electrodeposición de bismuto sobre FTO

Para realizar la electrodeposición pulsada de Bi^0 sobre FTO, se utiliza el llamado “Reactivo de Dragendorff” (Fig. 8) como electrolito soporte, el cual está compuesto por $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.04M y KI 0.4M.

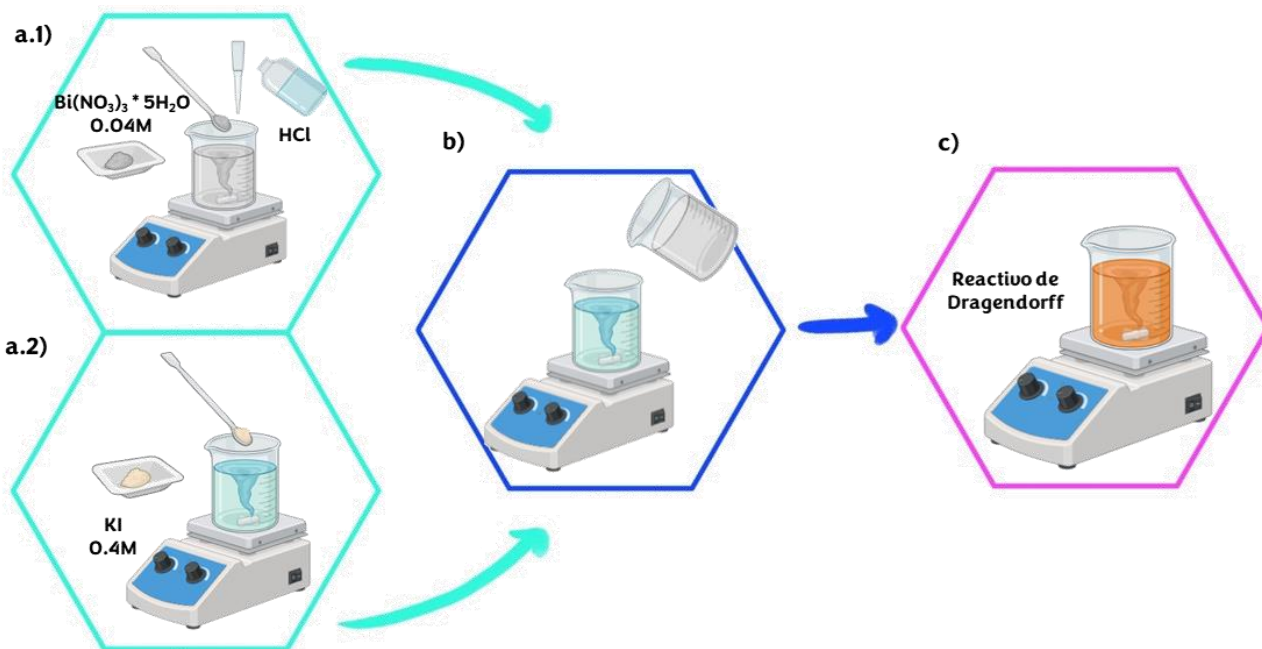


Fig. 8 Solución RD a.1) y a.2) preparación de soluciones de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.04M y KI 0.4M, b) mezcla de ambas soluciones y c) obtención Reactivo de Dragendorff (RD). (Cárdenas, 2023)

Para los depósitos se diseñó en SolidWorks® e imprimió con resina fotocurable una celda con medidas específicas para un electrodo de trabajo (WE) de 10mm x 15mm, un contraelectrodo (CE) de 10mm x 20mm y un electrodo de referencia (E_{ref}) de $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ (Fig. 9).

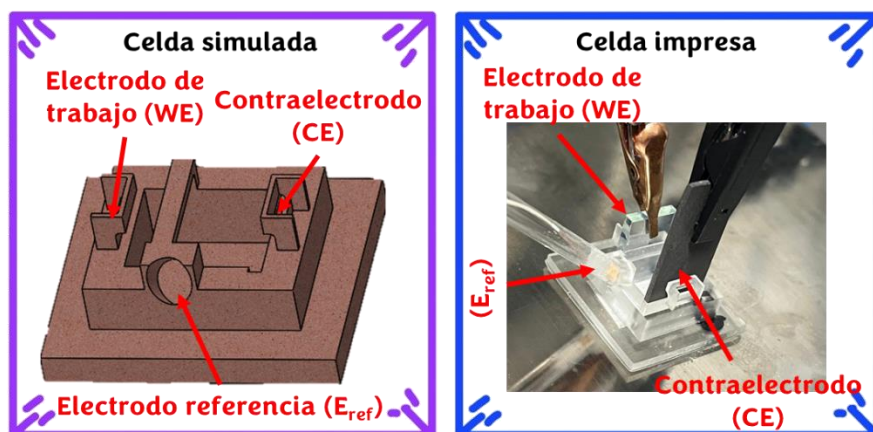


Fig. 9 Celda de electrodeposito simulada e impresa

Una vez acomodados los electrodos en la celda y que estén conectados al potenciostato de la marca BioLogic, se procede a verter el *Reactivo de Dragendorff* (Fig. 10) y establecer las condiciones de depósito en el software *Ec-Lab VII.36*, que consta de un total de 20 pulsos, un potencial de remoción (E_r) de 0.08V vs E_{ref} durante 0.2s y un potencial de depósito (E_d) de -0.65V vs E_{ref} durante 0.4s. Como resultado, se obtiene una película uniforme de color negro sobre el FTO, seguido se realiza un lavado para remover exceso que hayan quedado sobre la película, obteniendo así, una película color negro opaco Fig. 11.

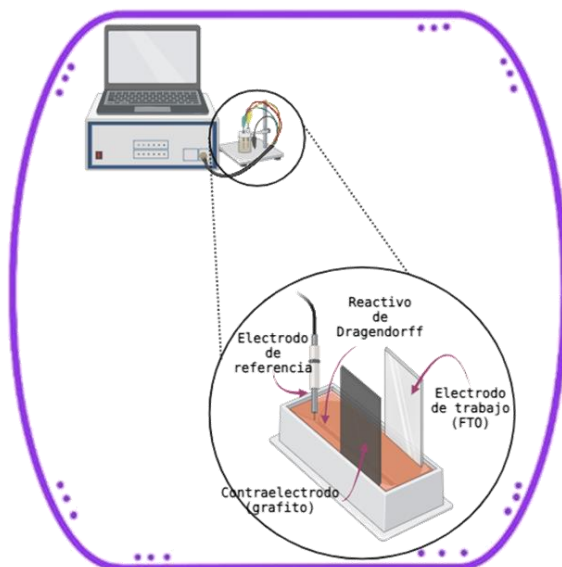


Fig. 10 Arreglo simulado para el electrodeposición de Bi^0 sobre FTO

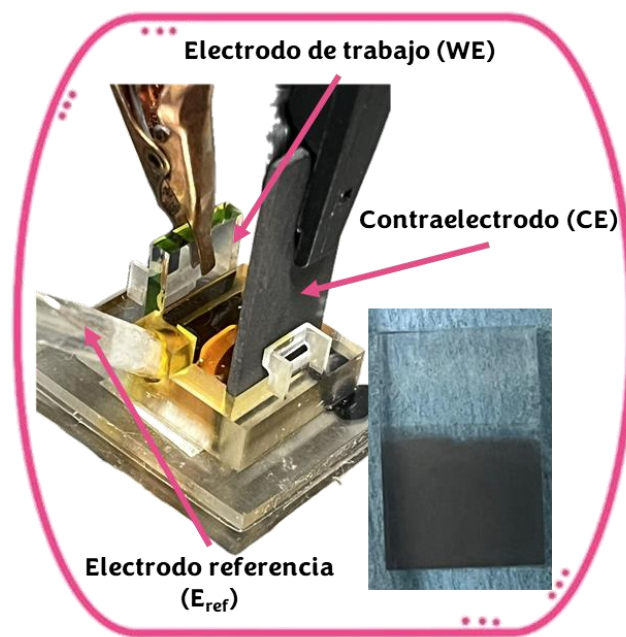


Fig. 11 Película FTO electrodepositada con Bi^0

3. Síntesis térmica

A los FTO previamente electrodepositados con Bi^0 se les añade 0.2M de $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$, seguido a esto se introducen en una mufla a 400°C durante 2 horas, con una rampa de calor de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Finalmente, las películas se ultrasónicas en NaOH 0.1M y como producto final se obtienen unas películas uniformes de color amarillo-verde. Fig. 12.

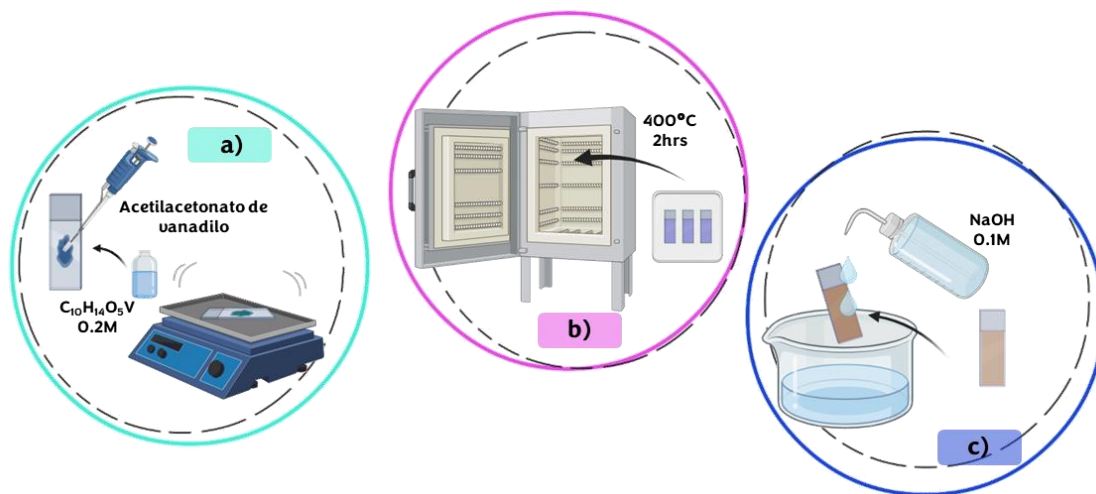


Fig. 12 Síntesis térmica para obtener BiVO_4 a) Adición de vanadilo sobre película electrodepositada, b) proceso térmico en mufla a 400°C por 2 horas y c) lavado de electrodos con NaOH 0.1M.

2.2 Caracterización fisicoquímica del BiVO_4

2.2.1 Espectrofotometría UV-VIS

Como primer paso, se obtuvo el espectro de absorbancia del BiVO_4 a través del espectrofotómetro SEC2000-UV/Vis de la marca ALS y el software VisualSpectra 2.1 Sr.

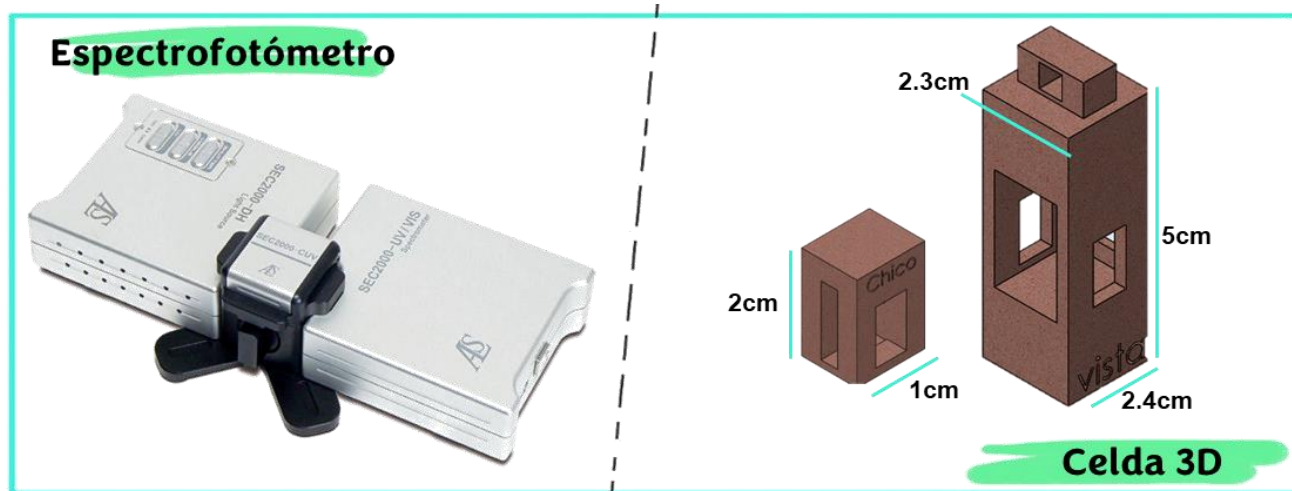


Fig. 13 Espectrofotómetro SEC2000 UV/VIS y celda 3D empleada para análisis de películas

Además, se diseñó e imprimió una celda con resina 3D para poder analizar de forma repetitiva y precisa las películas del material (Fig. 13)

En la Fig. 14 a), se muestra el espectro de absorbancia del BiVO₄, el cual coincide con lo reportado de acuerdo a (Ravi et al., 2020), mostrando mayor absorción a longitudes de onda corta en las zonas de UV (350 a 400 nm) y visible (en el rango de 400 a 500 nm) correspondiente al rango violeta y azul.

El valor de *bandgap* óptico estimado fue de 2.316 eV aproximándose al valor obtenido por (Sajid et al., 2020), de acuerdo con el diagrama Tauc (Fig. 14 b) utilizando la ecuación (Ec. 1) del método Tauc (Makula et al., 2018):

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad \text{Ec. 1}$$

$$(\alpha \cdot E)^{1/\gamma} = B(E - E_g) \quad \text{Ec. 2}$$

donde hv es la energía (E) en [eV], E_g el valor del *bandgap*, B una constante, el factor γ en este caso es igual a 1/2 por tener una transición indirecta (propio del BiVO₄), mientras que el factor α es el coeficiente de absorción.

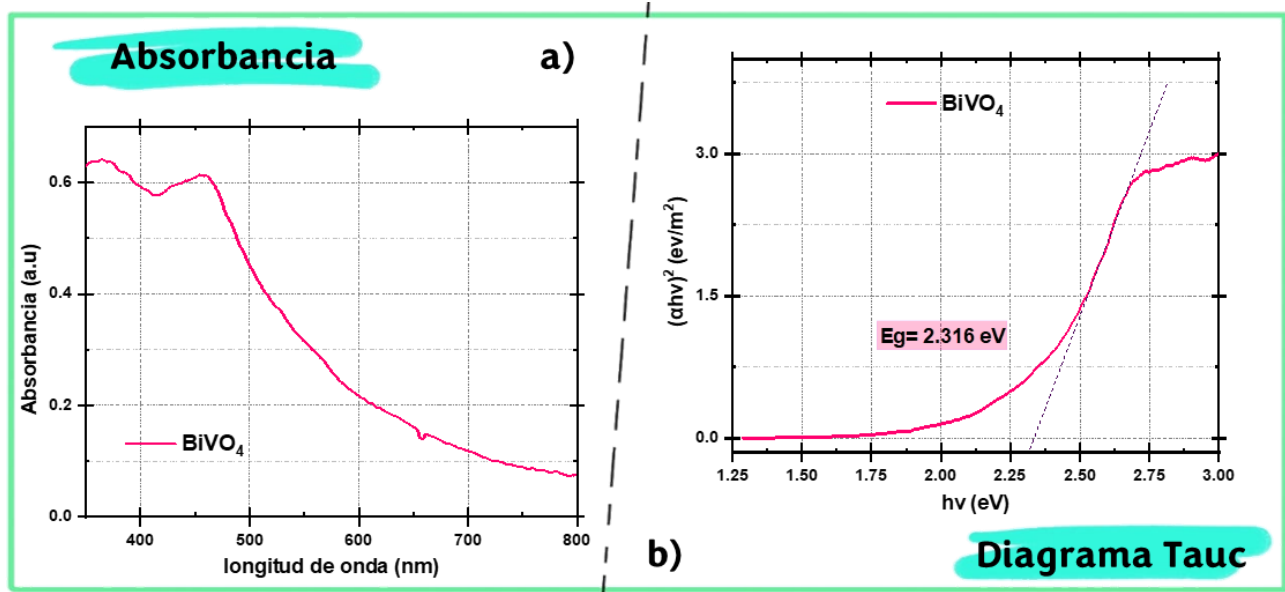
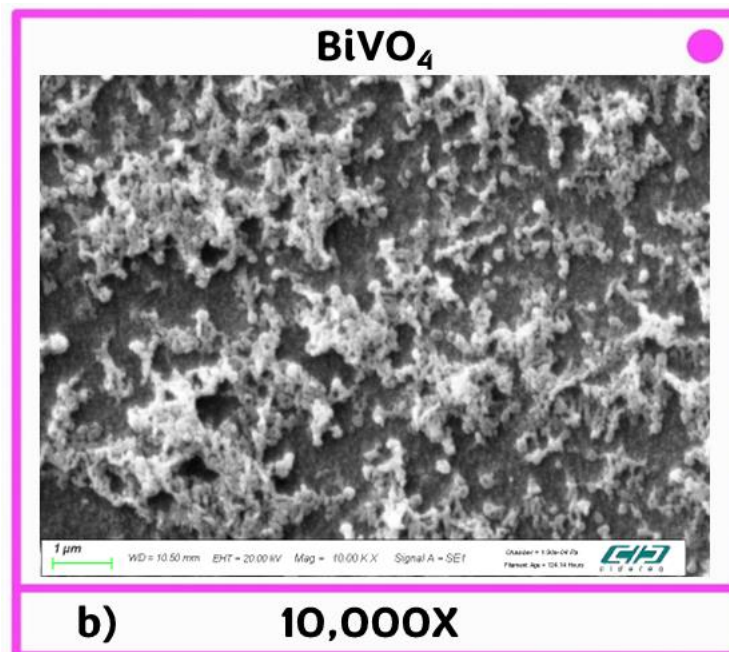
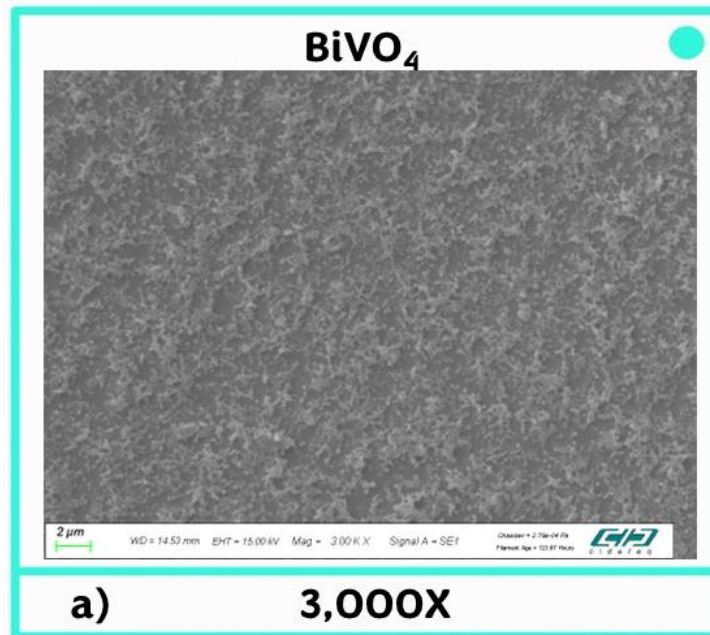


Fig. 14 a) Espectro de absorbancia del BiVO₄ y b) diagrama Tauc

2.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En CIDETEQ, se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), la morfología de una película de BiVO_4 con micrografías a diferentes aumentos (Fig. 15), con un equipo de la marca JEOL, modelo JXA-8530F y emisión de campo (FE-SEM). Antes del análisis se aplicó un recubrimiento de oro para mejorar la conexión muestra/placa, así como cinta de aluminio y tinta de plata.



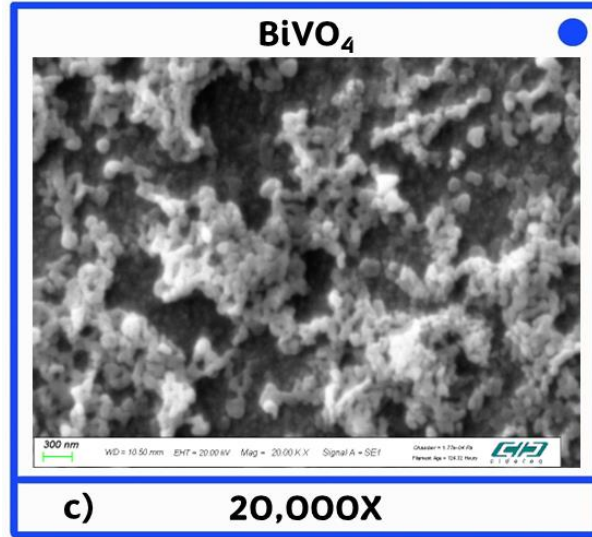


Fig. 15 Micrografía obtenida con microscopía electrónica de barrido (SEM) del BiVO_4 a) 3K b) 10K y c) 20k aumentos

La micrografía de la Fig. 15 c), muestra la presencia de diversas estructuras nanométricas agregadas en clústeres sobre la superficie evaluada con tamaños desde los 25 a 250nm, predominando entre 100 y 140 nm (Fig.16). De manera similar (Mohamed et al., 2021) obtuvo películas amorfas de Bi-V-O mediante el método de electrodeposición a diferentes tiempos, generando estructuras aglomeradas compactas en clústeres, parecidas a las aquí presentadas, pero con tamaños diferentes, que oscilan entre los 110 nm y los 342nm .

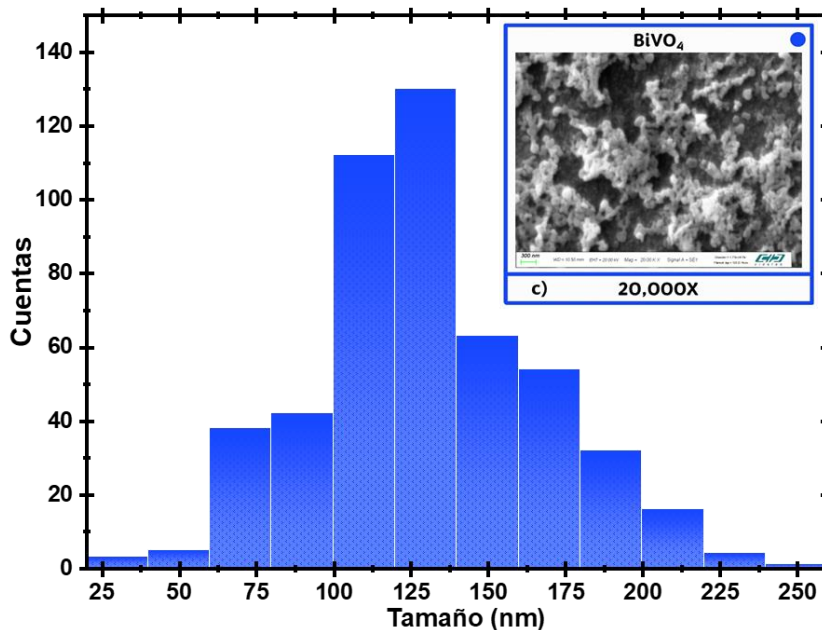


Fig. 16 Histograma de la película de BiVO_4 a 20K aumentos

2.2.3 Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

Para confirmar los elementos presentes en la película, se realizó un mapeo elemental, sobre una imagen de SEM (Fig. 17) a través del mismo equipo de la marca JEOL, modelo JXA-8530F.

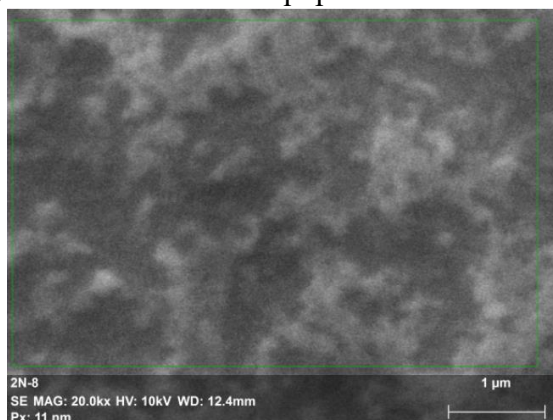


Fig. 17 Imagen SEM de BiVO_4 realizada a 20X

En la Fig. 18 se muestran los mapeos de los elementos de bismuto (Bi), vanadio (V) y oxígeno (O), sobreimpuestos de manera conjunta (Fig. 18a) e individual (Fig. 18b-d) sobre la micrografía

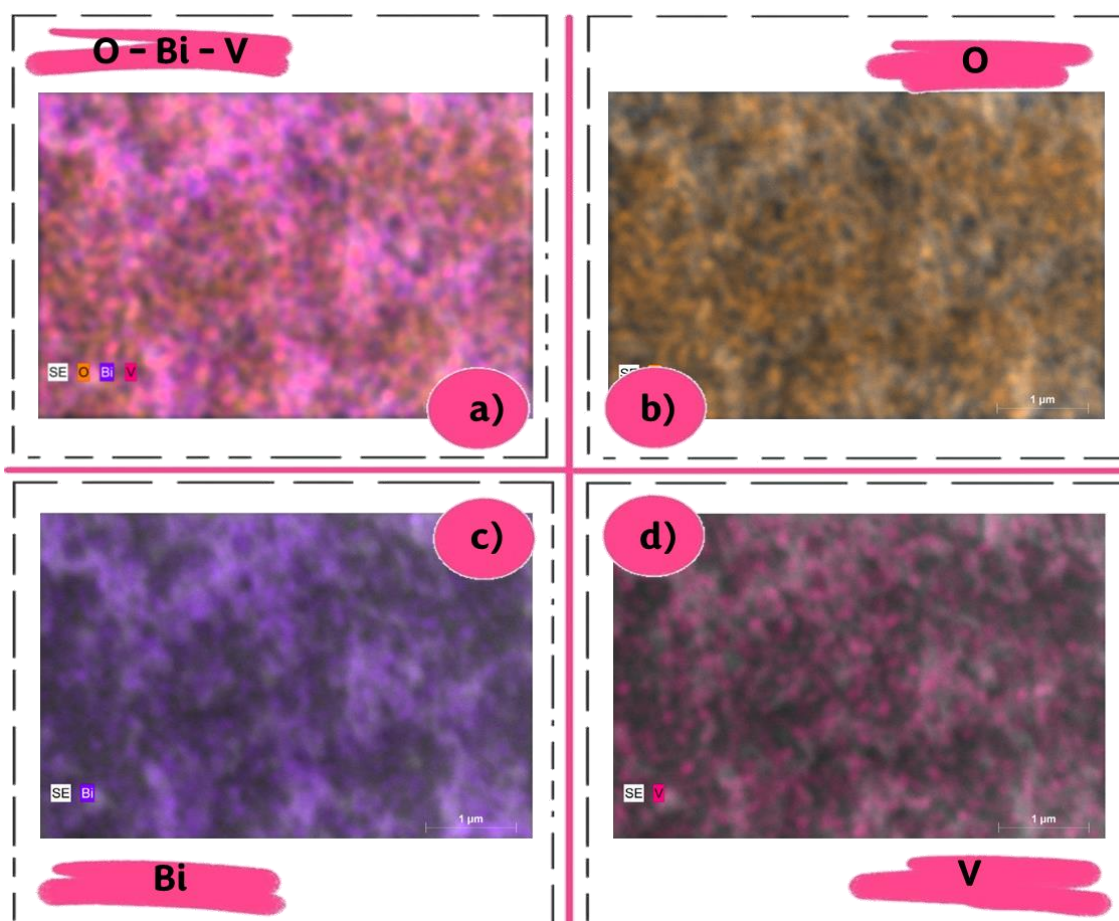


Fig. 18 a) mapeo de elementos O,Bi,V, b) bismuto (Bi), c) vanadio (V) y d) oxígeno (O)

de la Figura 17. Se puede observar que la distribución de los elementos de interés es uniforme a lo largo de la zona analizada y se puede inferir que es igual en el resto de la película de otras micrografías con morfologías similares.

Además, se obtuvo el espectro correspondiente del análisis de EDS sobre la zona anteriormente evaluada. Debido a que el material se sintetizó sobre el sustrato (FTO), la presencia de los elementos que conforman a este (óxido de estaño dopado con flúor) y del propio vidrio (SiO_2) se hicieron presentes en el análisis de la composición porcentual de los elementos (Fig. 19)

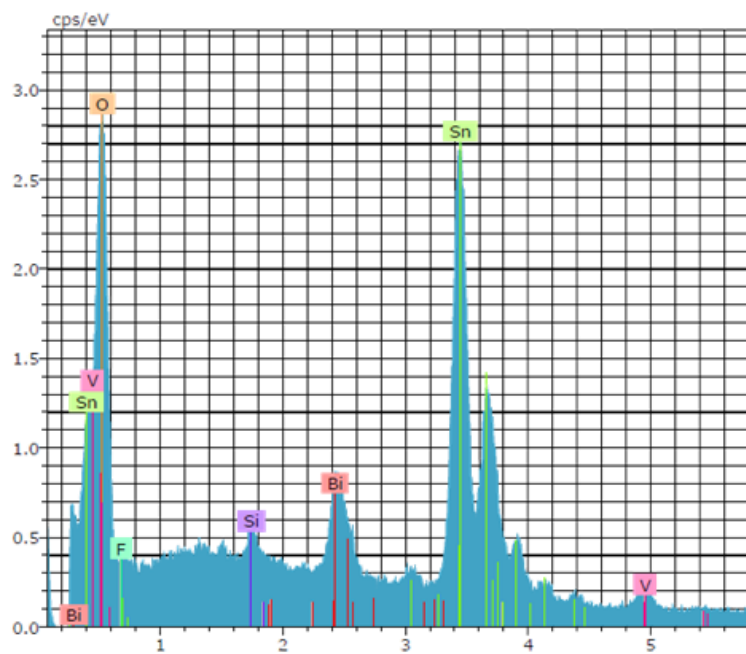


Fig. 19 Análisis de composición porcentual de elementos en la película de BiVO_4

presentándose de forma cuantitativa en la Tabla 4.

Tabla 4 Cuantificación de composición porcentual de BiVO_4

ELEMENTO	C unn. wt%	C norm. wt%	C Atom. at%
O	22.75	24.04	69.33
Sn	60.32	63.75	24.78
V	3.22	0.40	3.08
Bi	7.78	8.22	1.81
F	0.03	0.03	0.08
Si	0.53	0.55	0.91

El análisis cuantitativo muestra una mayor presencia del elemento oxígeno (O), el cual es atribuido al propio material (BiVO_4), al FTO y al vidrio (SiO_2), razón por la cual se acredita que este elemento sea el más predominante en el análisis. Debido a que la presencia del oxígeno se encuentra entre estos tres componentes (FTO, vidrio y BiVO_4) resulta poco confiable hacer una estimación precisa de la estequiometría del BiVO_4 .

Se puede suponer que el estaño (Sn) tiene alta presencia en el análisis debido al grosor de la película (2.2.4 Perfilometría mecánica), y que ópticamente es de color amarillo traslucido, por lo que el equipo probablemente pudo cuantificar de forma directa este elemento.

El tercer y cuarto elemento con mayor presencia es el vanadato (V) y el bismuto (Bi), elementos claramente atribuidos al material sintetizado. El flúor (F) por otra parte se atribuye al FTO, mientras que el silicio (Si) al mismo vidrio.

2.2.4 Perfilometría mecánica

El perfilómetro de contacto que se encuentra en las instalaciones de CIDETEQ es una técnica mecánica que se usó para determinar la rugosidad de la película de BiVO_4 , así como su crecimiento promedio.

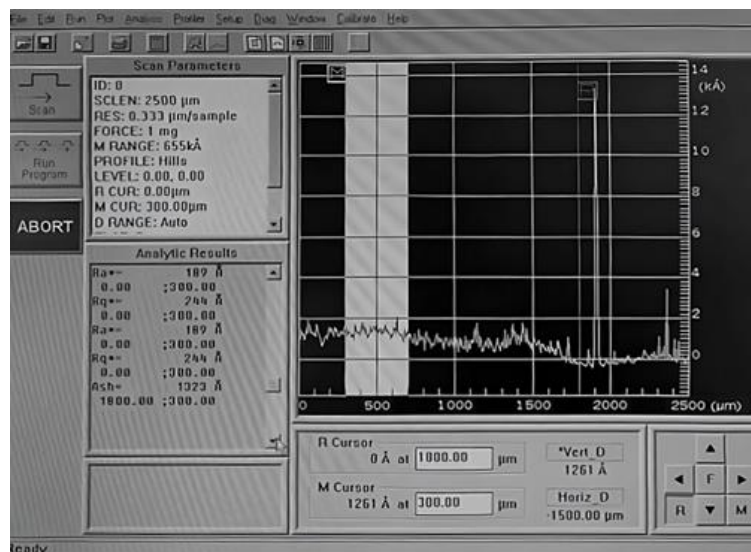


Fig. 20 Perfilometría mecánica de película de BiVO_4

La Fig. 20 es una imagen tomada directamente de la pantalla del ordenador que está conectado al perfilómetro. Esto se debe a que el software únicamente lo tiene dicho ordenador y que, por su antigüedad, agregar un dispositivo externo (USB) podría dañar el equipo.

Se puede observar que el crecimiento de la película se ve disminuida conforme se llega a la “zona borde”, el cual se atribuye a la formación de un menisco curvo al momento de la electrodeposición de Bi^0 , debido al fenómeno de capilaridad y como consecuencia de la tensión superficial líquido-aire, donde aparece una diferencia de presión generando dicha curvatura. Lo cual hace que, en la zona de borde, haya menor crecimiento de la película, ya que no hay la misma cantidad de electrolito que en zonas más inferiores, donde el crecimiento promedio de esta zona inferior es de 189nm.

2.2.5 Difracción de rayos X (DRX)

Para estudiar la estructura cristalina obtenida en las películas de BiVO_4 por electrodeposición pulsada y su posterior tratamiento térmico. Se analizaron 2 películas (Fig. 21) con el fin de comprobar la repetibilidad de la síntesis.

Para esto se realizó el estudio de Difracción de Rayos X en las instalaciones de CIDESI, utilizando las siguientes condiciones de operación:

- ✓ Haz rasante
- ✓ Omega: 1°
- ✓ Angulo inicial: 10°
- ✓ Angulo final: 70°
- ✓ Paso: 0.02° cada $\sim 2.5\text{s}$

Se utilizó el software de HighScore[®], para realizar la búsqueda de las cartas cristalográficas que más ajustaron con mayor índice de coincidencia con los picos encontrados en las muestras analizadas y el FTO. Dicho vidrio también fue analizado por DRX para poder descartar sus señales en los espectros.

Para ambas muestras se observan un total de 13 picos, de los cuales 6 corresponden con la fase tetragonal de la carta cristalográfica ICSD 98-003-9178 (Go et al., 2016) correspondiente al SiO_2 del FTO.

Los 7 picos restantes corresponden a dos diferentes fases cristalinas del BiVO_4 . Para la fase monoclinica, se presentan 4 picos de difracción en 28.94° , 31.021° , 40.213° y 47.3° en 2θ , con planos cristalinos de (130), (042), (11-2) y (060) respectivamente, de acuerdo con la carta cristalográfica ICSD 98-018-1561 (Z. Zhao. & Zhaosheng, 2011). Los 3 picos de difracción ubicados en 42.329° , 45.71° y 53.167° en 2θ , con planos cristalinos de (015), (213) y (116) respectivamente, corresponden a la fase tetragonal de la carta cristalográfica ICSD 98-010-0601 (Sleight, AW, Chen, H. -y., Ferretti, A., 1979).

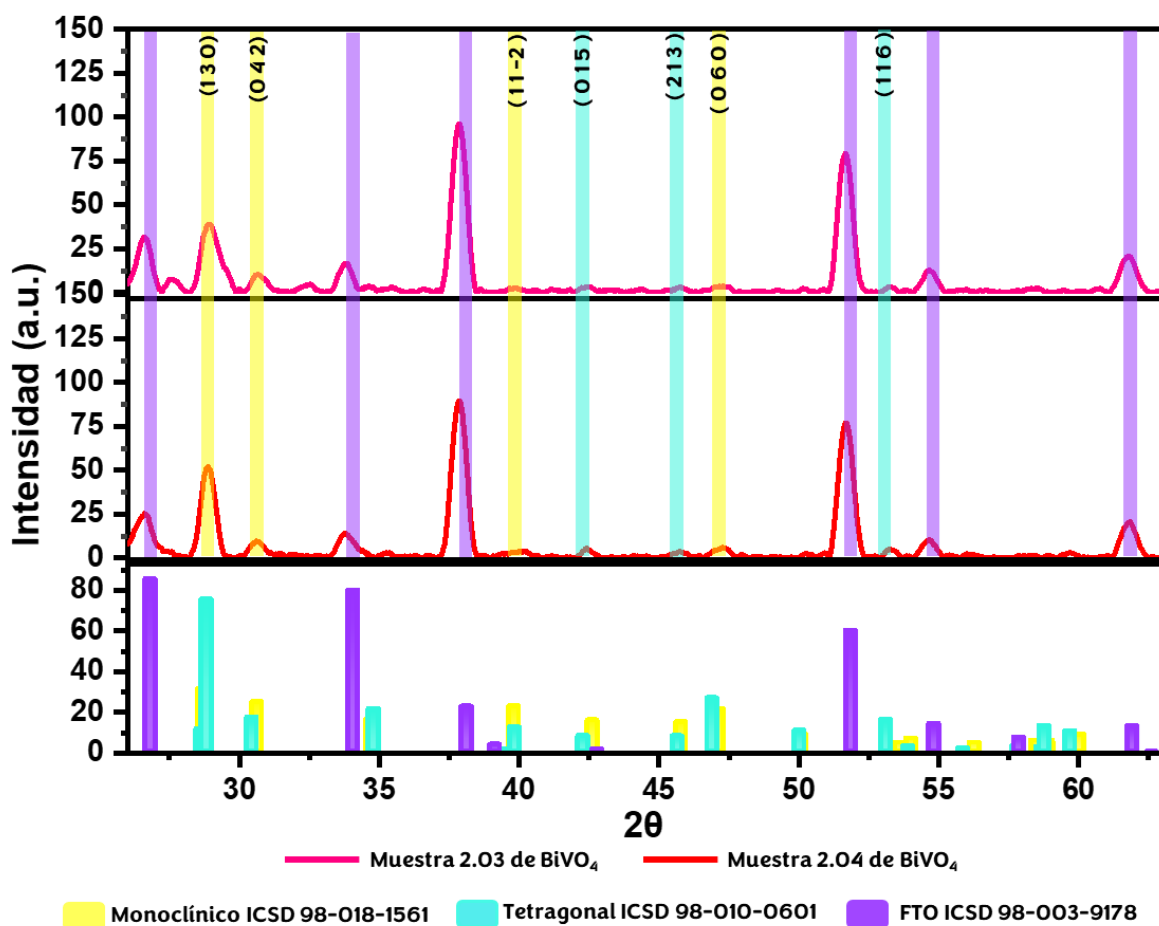


Fig. 21 Difractograma XRD de películas de BiVO_4

Como se puede observar, los picos de mayor intensidad corresponden a la señal del FTO, mientras que la intensidad de los picos que corresponden al BiVO_4 son, relativamente, menos intensos. Lo anterior es atribuible al grosor de la película sintetizada (189 nm), por lo que los

rayos X pueden detectar el sustrato. Sin embargo, se pudo comprobar que el material obtenido efectivamente fue BiVO_4 con 2 fases cristalinas presentes en su red.

2.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos (XPS)

Para poder estudiar la química superficial de la película de BiVO_4 , se realizó la técnica analítica de XPS, la cual proporciona información sobre los elementos presentes y sus estados de oxidación.

Dicho estudio se realizó en las instalaciones de CIDETEQ usando el equipo K-Alpha⁺ de la marca Thermo Scientific, con las siguientes condiciones de operación:

- ✓ Presión de vacío en la cámara de análisis: 1.9×10^{-7} mbar.
- ✓ Fuente de rayos X: Monocromática.
- ✓ Ánodo: Aluminio.
- ✓ Energía de radiación: 1486.68 eV.
- ✓ Función de trabajo: 4.2 eV.
- ✓ Área de análisis: 400 μm .

El espectro de inspección (*survey*) se obtuvo con una energía y tamaño de paso de 200 eV y 1 eV respectivamente.

En la Fig. 22, se observa el espectro *survey*, en el cual se identifican las señales correspondientes a los elementos presentes en la muestra. Las señales de mayor intensidad corresponden a los elementos de O 1s, Bi 4f y V 2p del material BiVO_4 , además el C 1s proveniente del ambiente, principalmente.

Como también se puede observar, se tiene una señal intensa correspondiente al Sn, el cual pertenece al vidrio conductor FTO. Esta alta intensidad registrada, también se presenta en los espectros de XRD (Sección 2.2.5).

A pesar de que el estaño presenta una señal de alta intensidad, no será estudiado en un espectro de alta resolución, debido a que no es un elemento de interés.

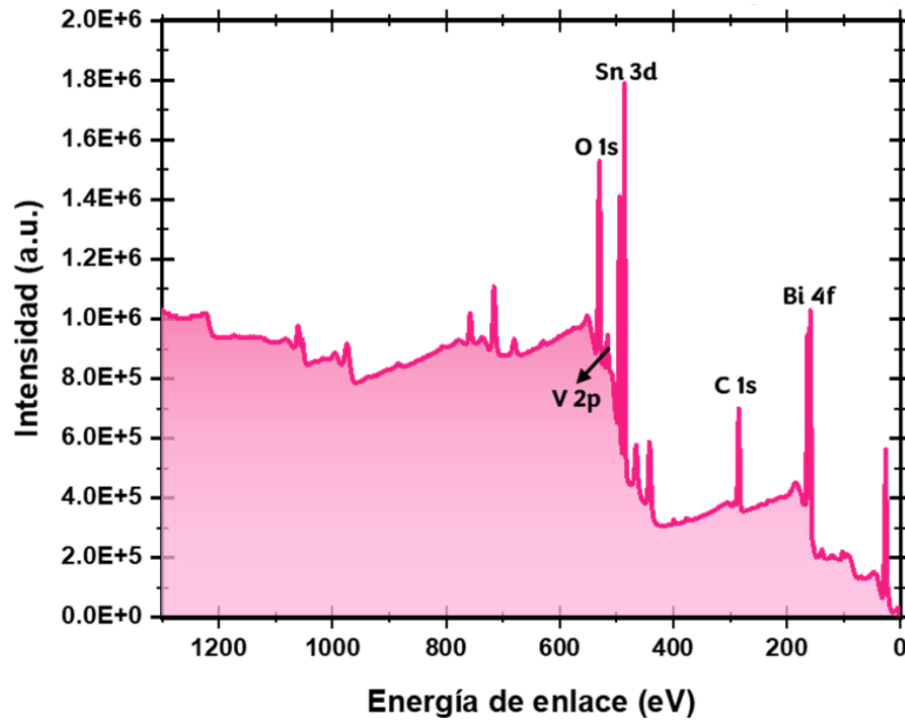


Fig. 22 Espectro survey película de BiVO_4

Los espectros de alta resolución se obtuvieron con una energía y tamaño de paso de 40 eV y 0.1 eV, respectivamente. Estos espectros se obtuvieron para los elementos C 1s, O 1s, Bi 4f y V 2p, los cuales fueron deconvolucionados, empleando el Software CasaXPS® cada uno a diferentes condiciones de análisis, los cuales serán descritos a continuación.

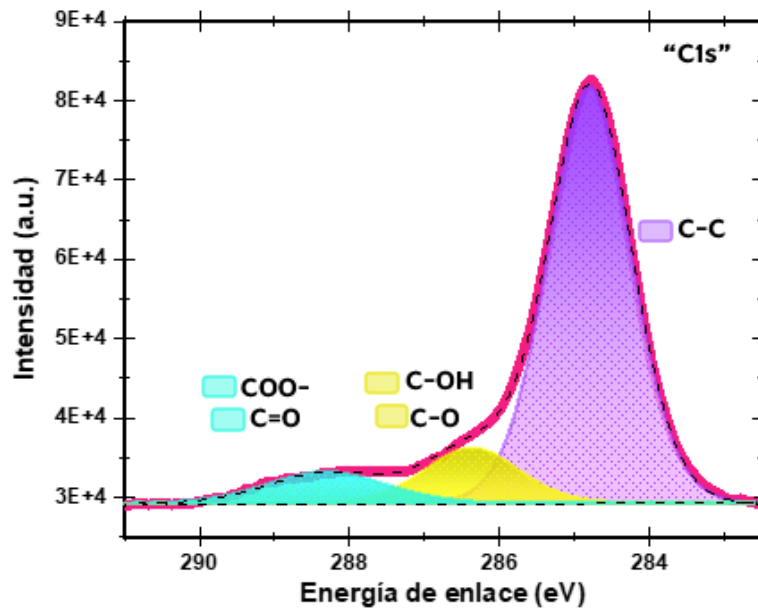





Fig. 23 Espectro de alta resolución (XPS) para C1s de la película de BiVO_4

Tabla 5 Composición del espectro de XPS para el C 1s

C 1s				
	Componente	Posición	FWHM (eV)	% Área
	COO-	288.3	1.87	8.59
	C=O			
	C-OH	286.36	1.47	11.94
	C-O			
	C-C	284.79	1.3	79.47

En la Fig. 23 y Tabla 5, se presenta la deconvolución del carbono en su estado electrónico 1s, donde se usó un ajuste de fondo tipo Shirley y un ajuste de picos con una combinación Gaussiano/Lorenciano al 30%. Para el elemento carbono se identificaron 5 especies químicas distintas. La especie química tomada como referencia fue C-C, debido a que presentó el mayor porcentaje de área bajo su pico, con un 79.47% a una energía de enlace de 284.79 eV y una anchura a media altura (FWHM) de 1.3 eV. Las especies químicas de C-OH y C-O con un área bajo su pico de 11.94% y una FWHM de 1.47 eV se posicionaron a 286.36 eV en el espectro, mientras que el tercer pico, correspondiente a las especies químicas de COO- y C=O representó el 8.59% del área total, con una FWHM de 1.87 eV a 288.3 eV. Los 3 picos pertenecientes a C 1s son consistentes con los reportados por (Pham et al., 2023) para el BiVO₄ sintetizado por vía hidrotermal.

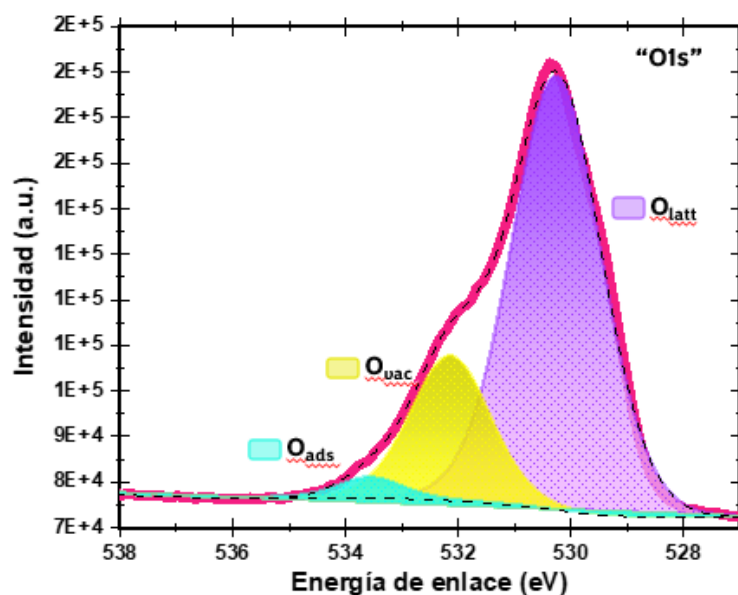

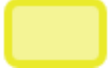
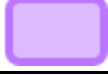


Fig. 24 Espectro de alta resolución (XPS) para O 1s de la película de BiVO₄

Tabla 6 Composición del espectro de XPS para el O 1s

O 1s				
	Componente	Posición	FWHM (eV)	% Área
	O ads	533.55	1.31	2.5
	O vac	532.13	1.66	22.23
	O latt	530.25	1.87	75.27

De manera similar para la Fig. 24 y Tabla 6, se realizó la deconvolución del oxígeno en su estado electrónico 1s, utilizando un ajuste de fondo tipo Shirley y un ajuste de picos con una combinación gaussiano/lorenciano al 30%. El pico de referencia, correspondiente al oxígeno reticular (O_{lattice}) se ubicó en 530.25 eV, con un área del 75.27% y una FWHM de 1.87 eV. El segundo pico, asociado al O de vacancia (O_{vac}), está ubicada a una energía de enlace de 532.13 eV, con un área del 22.23% y una FWHM de 1.66 eV, mientras que el tercer pico asociado al O adsorbido (O_{ads}) se localizó a 533.55 eV se ajustó utilizando una combinación gaussiana/lorenciana al 40% con un área de 2.5% y una FWHM de 1.31 eV. Estos 3 picos, corresponden a lo reportado en la literatura (Yanga, 2005). Sin embargo, hay un desplazamiento en todos los picos hacia valores energéticos menores, atribuido a defectos y vacancias de

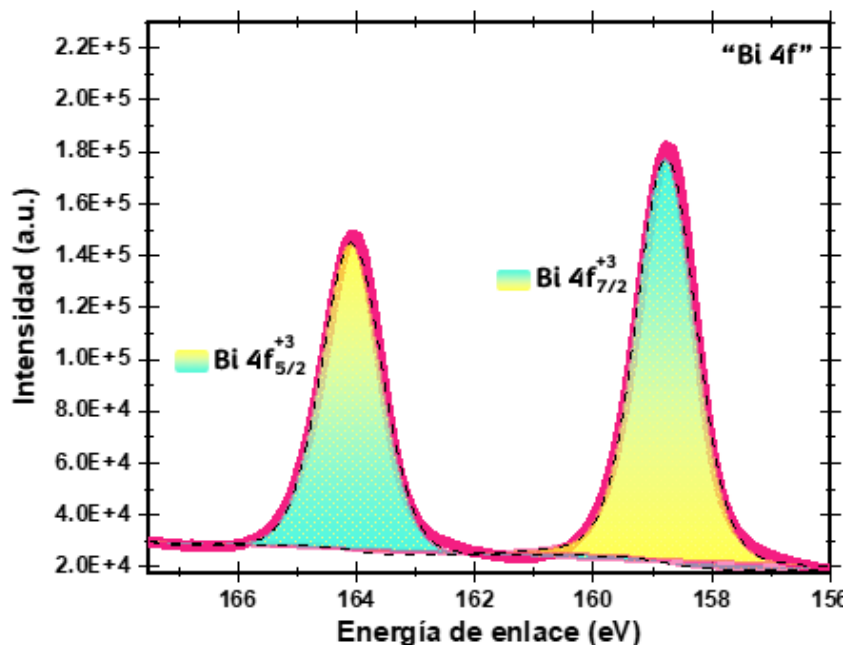




Fig. 25 Espectro de alta resolución (XPS) para Bi 4f de la película de $BiVO_4$

oxígeno, los cuales pueden alterar la estructura de bandas del material, reduciendo la energía necesaria para la excitación de electrones y facilitando reacciones químicas que mejoran la eficiencia en la degradación de colorantes (Nayak et al., 2024).

Tabla 7 Composición del espectro de XPS para el Bi 4f

Bi 4f				
	Componente	Posición	FWHM (eV)	% Área
	Bi 4f ⁺³ _{7/2}	533.55	1.31	2.5
	Bi 4f ⁺³ _{5/2}	532.13	1.66	22.23

A su vez, en la Fig. 25 y Tabla 7, se muestra la deconvolución que se llevó a cabo del bismuto en su estado electrónico 4f, empleando un ajuste de fondo tipo Shirley y un ajuste de picos lorenciano asimétrico 1.643 para la referencia posicionada en 158.76 eV, correspondiente al bismuto en el estado de oxidación 3⁺ con el acoplamiento electrónico ^{7/2}. Este pico presenta un área bajo su pico de 58.35% y un FWHM de 1.19 eV. El segundo pico asociado al acoplamiento electrónico ^{5/2}, se ajustó utilizando una combinación gaussiana/lorenciano al 30% a una posición de 164.07 eV, con área de 41.65% y una FWHM de 1.19 eV. El número de oxidación 3⁺, concuerda con lo reportado por (Pham et al., 2023; Yanga, 2005) debido a la estequiometría del material.

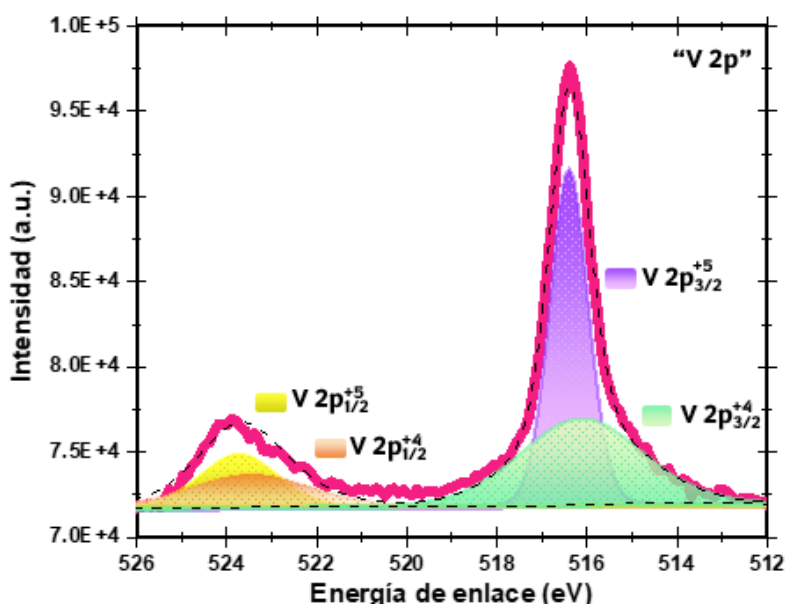






Fig. 26 Espectro de alta resolución (XPS) para V 2p de la película de BiVO₄

Tabla 8 Composición del espectro de XPS para el V 2p

V 2p				
	Componente	Posición	FWHM (eV)	% Área
	V 2p ⁺⁵ _{3/2}	516.39	1	40.99
	V 2p ⁺⁵ _{1/2}	523.72	2.01	12.99
	V 2p ⁺⁴ _{3/2}	516.13	3.2	33.38
	V 2p ⁺⁴ _{1/2}	523.46	3.11	12.65

Finalmente se realizó la deconvolución del vanadio en su estado electrónico 2p (Fig. 26 y Tabla 8)) para los 2 estados de oxidación identificados. El número de oxidación 5⁺ tiene al acoplamiento electrónico ³/₂ ubicado en 516.39 eV, con un FWHM de 1 y un área de 40.99% con ajuste de fondo tipo Shirley y ajuste de pico con combinación gaussiano/lorenciano al 30%. Por otro lado, el acoplamiento electrónico de ¹/₂ se ubicó en la energía de enlace de 523.72 eV, con un área de 12.99% y un FWHM de 2.01 eV. El segundo número de oxidación identificado es el de 4⁺, con una posición en 516 eV, un área de 33.38% y un FWHM de 3.20 eV para el acoplamiento electrónico ³/₂, mientras que la posición de el acoplamiento electrónico ¹/₂ se posicionó en 523.46eV, con un área de 12.65% y un FWHM de 3.11 eV. Ambos estados de oxidación 5⁺ y 4⁺ se encuentran reportados en la literatura para el BiVO₄ sintetizado por electrodeposición de varios ciclos (Wu et al., 2018).

Además, la presencia de múltiples estados de oxidación del vanadio (5⁺ y 4⁺), son clave para favorecer la transferencia de e⁻, lo que a su vez mejora la actividad catalítica del material debido a su capacidad de cambio dinámico entre estados de oxidación (Zhang et al., 2014). La predominancia del vanadio en su estado de oxidación 5⁺ es beneficiosa, ya que una mayor proporción de vanadio en el estado 4⁺ podría ser desfavorable para procesos de fotoelectrocatalisis (PEC). Esto se debe a que el mayor radio iónico del V 4⁺ actúa como centro de dispersión, reduciendo la longitud de difusión de los huecos y, en consecuencia, la eficiencia del proceso (S. Wang et al., 2017).

2.3 Caracterización electroquímica y fotoelectroquímica del BiVO_4

2.3.1 Diagrama de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix muestran la estabilidad termodinámica de las diferentes especies de un elemento químico en función del potencial electroquímico (E) y el pH (Schnell et al., 2022). El potencial electroquímico (E) se reporta generalmente respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Para evaluar y definir la ventana de potencial termodinámico del BiVO_4 , se utilizó el diagrama de Pourbaix (Fig. 27) generado por Toma et al., 2016 para un sistema Bi-V al 50-50% en solución acuosa, suponiendo una concentración de iones Bi de $10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ y una concentración de iones V de $10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$.

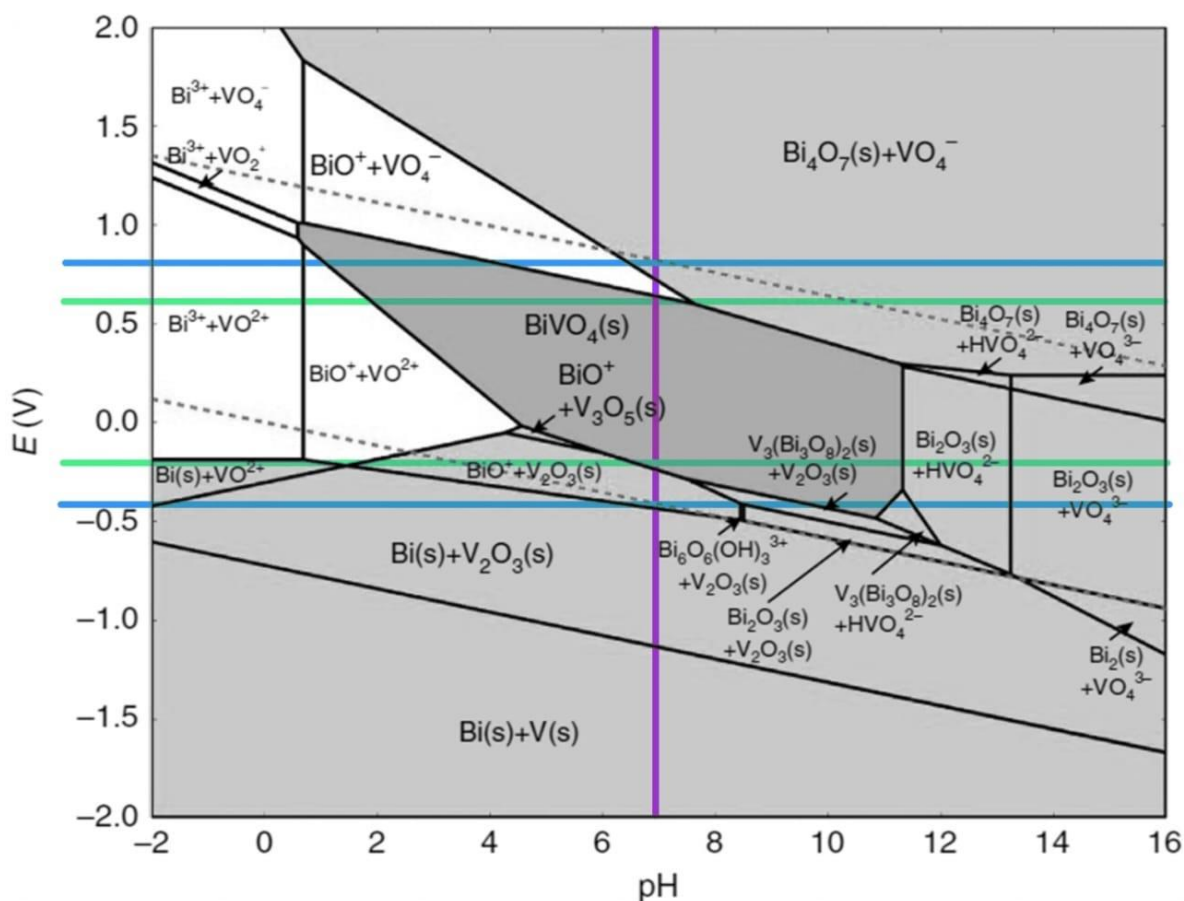


Fig. 27 Diagrama de Pourbaix del BiVO_4 , tomado de (Toma et al., 2016)

El diagrama representa las diferentes fases presentes de Bi y V, de acuerdo con el pH y el potencial en el que se encuentren. Además, las líneas punteadas en diagonal con pendiente de $0.059\text{V/unidad de pH}$ indican la ventana de potencial en la que el agua es estable a diferentes valores de pH. Dado que la división del agua ocurre a 1.23V respecto al SHE y considerando

que el diagrama de Pourbaix está en relación con el SHE, es necesario convertir del potencial de referencia al electrodo correspondiente, en este caso el de Ag|AgCl(sat).

El valor de pH definido en el diagrama fue seleccionado de acuerdo con el electrolito soporte usado en las caracterizaciones electroquímicas, el cual fue de K₂SO₄ 0.5M con pH 7, y los valores de E definidos serán para este mismo valor.

En la Fig. 27, las líneas azules corresponden a la división del agua. La azul superior corresponde a la evolución de oxígeno, con un valor de 0.81V vs SHE y/o de 0.61V vs Ag|AgCl(sat). La evolución de hidrogeno a pH 7 es de -0.4V vs SHE y/o -0.6V vs Ag|AgCl(sat). Por otro lado, el diagrama de Pourbaix muestra que la ventana de estabilidad del BiVO₄ se encuentra dentro de la ventana de estabilidad del agua, marcado en la Fig. 27 con las líneas en color verde. La línea superior verde con un valor de 0.6V vs SHE y de 0.4V vs Ag|AgCl(sat) corresponde a la disociación oxidativa del BiVO₄, mientras que la inferior, corresponde a la disociación reductiva del BiVO₄ y tiene un valor de -0.2V vs SHE y de -0.4V vs Ag|AgCl(sat). Por lo tanto, la ventana de potencial de estabilidad del BiVO₄ se encuentra entre 0.4V y -0.4V vs Ag|AgCl(sat) a un pH de 7. Esta información da pauta para iniciar con la primera técnica de caracterización electroquímica del material.

2.3.2 Voltamperometría cíclica (CV)

Como primera técnica de evaluación, se utilizó la voltametría cíclica (CV). Esta técnica brinda información rápida y eficaz para verificar la correcta conexión de los contactos externos de la celda, así como información del material, tales como su estabilidad en el medio electrolítico, adherencia al sustrato (FTO), y si efectivamente como lo marca el diagrama de Pourbaix, la ventana de potencial seleccionada es la adecuada para la polarización del material.

En la Fig. 28, se presentan los voltamperogramas correspondientes al análisis de 3 muestras de películas de BiVO₄ normalizadas con su respectiva área geométrica. Para las cuales se definió

la ventana de potencial de 0.4V a -0.4V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{sat})}$, a una velocidad de barrido de 100 mV/s en K_2SO_4 0.5M, y un total de 10 ciclos.

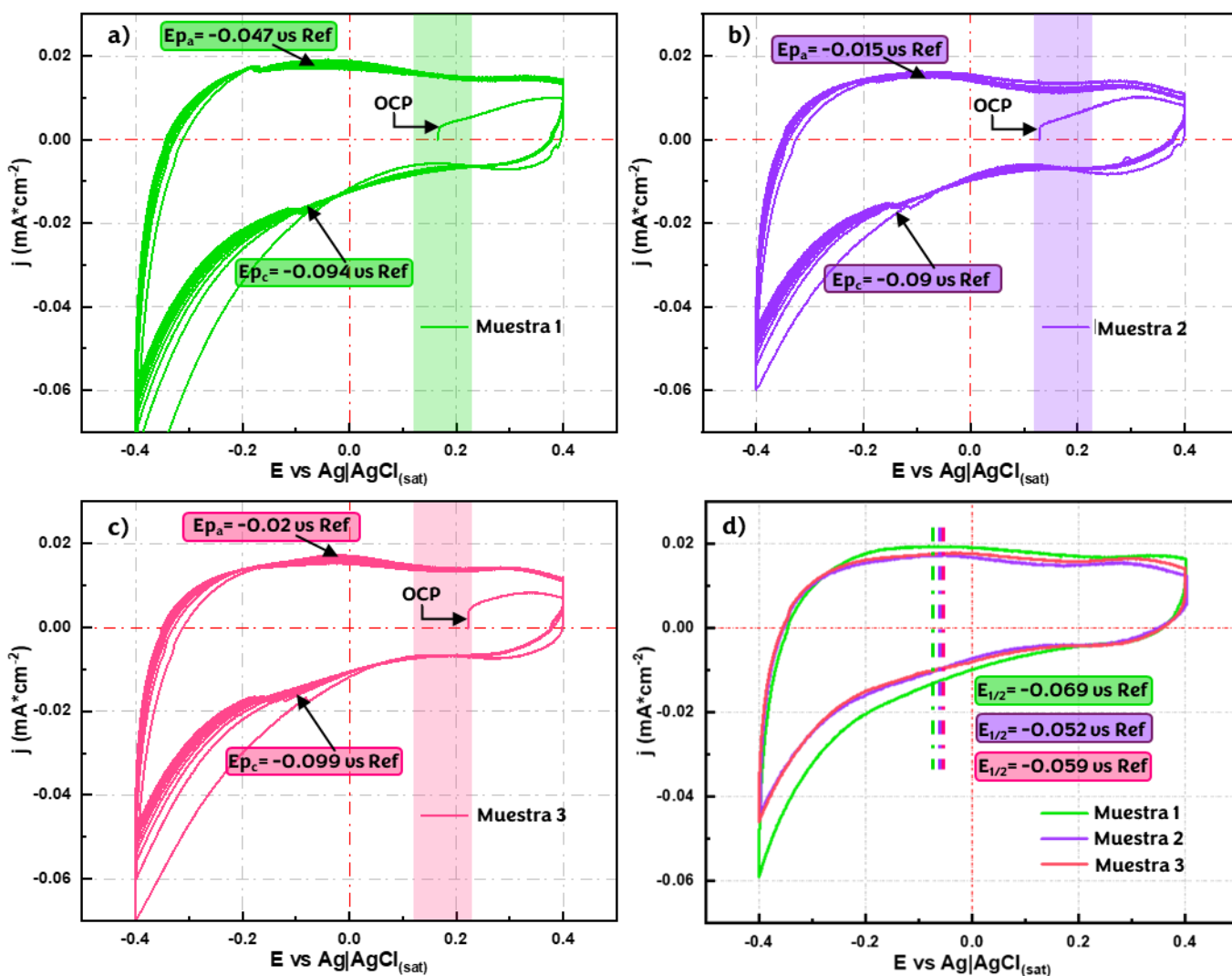


Fig. 28 Voltamperogramas cíclicos de 3 muestras de películas de BiVO_4 . Condiciones: CE grafito, WE BiVO_4 y Ref $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ en $[\text{K}_2\text{SO}_4]=0.5$ M.

Los voltamperogramas de la Fig. 28 a), b) y c) corresponden a las muestras 1, 2 y 3 respectivamente, abarcando todos los ciclos analizados. Para cada análisis se estableció que el primer ciclo empezara en el valor de potencial a circuito abierto (OCP), el cual está relacionado con el equilibrio electroquímico entre la superficie del electrodo y el electrolito, encontrándose en el rango de 0.12V a 0.22V, dichos valores se ubican dentro de la ventana de potencial. Además, se observa una notable estabilidad en los voltamperogramas, ya que a partir del tercer ciclo predomina una tendencia de convergencia y repetibilidad. La forma de estos voltamperogramas refleja mayoritariamente un carácter capacitivo de la corriente, mientras que

la corriente pseudo-capacitiva está reflejada por los hombros de potencial catódico y anódico, correspondientes a procesos de atrapamiento y desatrapamiento electrónico. Estos hombros aparecen casi en el mismo valor de potencial y sus áreas geométricas guardan una estrecha relación entre sí. Estas características han sido previamente asociadas a los fenómenos de atrapamiento/desatrapamiento electrónico en los defectos cristalinos en óxidos semiconductores, los cuales se manifiestan como trampas de energía localizadas formando hombros o picos anchos capacitivos (Zhou & Zhang, 2014).

Finalmente, el inciso d) muestra el décimo ciclo de las 3 muestras analizadas, junto con sus valores de potencial de media onda ($E_{1/2}$), que corresponde al potencial en el cual la corriente es la mitad de la corriente del pico de oxidación y/o reducción (proceso redox). Los valores de $E_{1/2}$ son similares entre las muestras, lo que indica y demuestra que son reproducibles y que la metodología de síntesis es igualmente repetible. Esta información ayuda a saber que a pesar de usar una muestra u otra en aplicaciones como la fotoelectrocatalisis, se asegura la repetibilidad de los resultados, siempre y cuando se siga la metodología de síntesis.

2.3.3 Potencial a Circuito Abierto (OCP)

Como segunda técnica, se presenta el potencial a circuito abierto (OCP), la cual tiene como propósito analizar el comportamiento de equilibrio electroquímico entre la superficie del electrodo (material) y el electrolito a lo largo del tiempo, sin aplicar ninguna perturbación eléctrica al sistema. Sin embargo, si se le aplica una perturbación lumínica durante la medición, el valor de potencia cambiará, debido a que el material evaluado es un semiconductor. Este cambio en el potencial se llama fotopotencial (E_{ph}), y la dirección de cambio indicará si es un semiconductor tipo n o tipo p . Además de saber el tipo de semiconductor que es, se puede obtener cuantitativamente el valor de E_{ph} , a través de la diferencia de potencial antes de la perturbación y al final de esta. El valor del decaimiento o crecimiento exponencial que tenga, también es un indicador de que tan rápido o cuanto tiempo le cuesta al material estabilizarse bajo la luz, este parámetro es muy importante para aplicaciones de fotocatalisis.

La obtención de los datos consta de 3 etapas, las cuales se realizan en una misma prueba. En la primera etapa, se evalúa la estabilidad del material sin ninguna perturbación durante un período de 15 minutos (zona 1). Posteriormente, con un *chopper* (interruptor mecánico), se irradia directamente la muestra con el simulador solar LED de la marca G2V Instruments, modelo PICO, con una potencia de irradiación de $I_o = 87.4 \text{ mW/cm}^2$, una distribución espectral AM1.5G y una irradiancia equivalente a 1.1 soles, durante otros 15 minutos (zona 2). La última etapa, consta en que el *chopper* se cierre, interrumpiendo el paso de la luz, con el fin de observar el grado de estabilidad del material después de ser excitado con la luz durante otros 15 minutos.

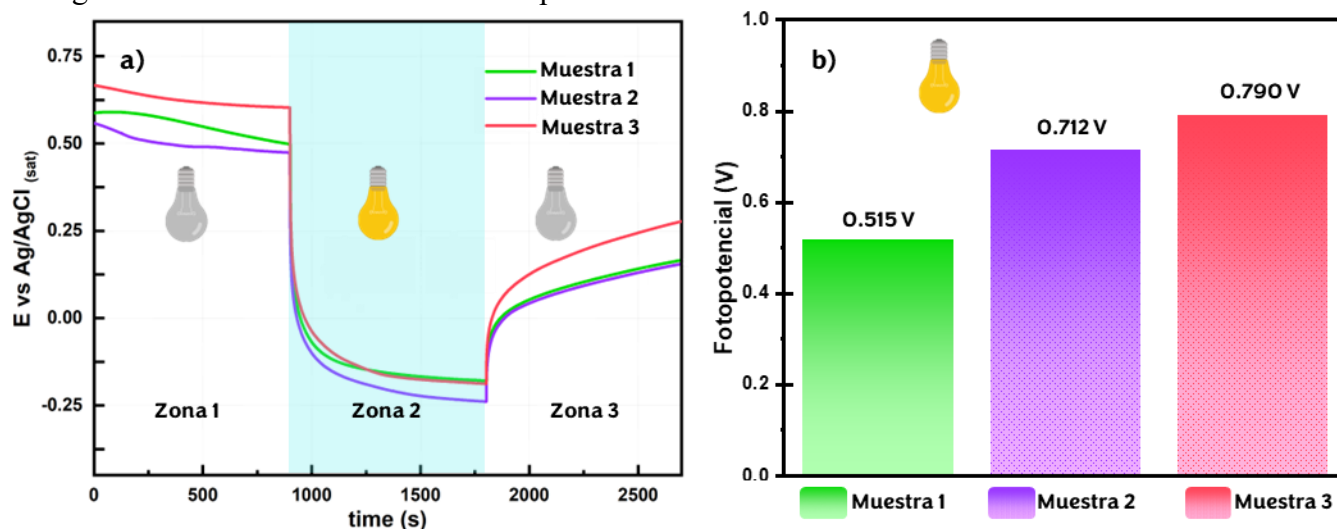


Fig. 29 a) OCP's de muestras de BiVO_4 y b) Fotopotencial de cada muestra. Condiciones: CE grafito, WE BiVO_4 y Ref $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ en $[\text{K}_2\text{SO}_4]=0.5 \text{ M}$.

En la Fig. 29 a) se presenta el diagrama del OCP correspondiente a las 3 muestras previamente analizadas. En la zona 1, el potencial inicial de OCP de las muestras se encuentra en un rango de 0.5V y 0.7V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{sat})}$, el cual es un rango distinto al de inicio en la técnica de CV. Este cambio en los valores se asocia a que el OCP fue la última técnica en realizarse sobre los electrodos, lo que pudo provocar modificaciones en la superficie del electrodo. Procesos como adsorción, desorción, oxidación o reducción, pudieron alterar la composición y propiedades del material, repercutiendo en una redistribución de cargas y, por ende, en un cambio en el valor inicial del OCP. Adicionalmente, otro factor que pudo provocar esta respuesta es un cambio en la concentración de especies del electrolito, como la producción de iones, alterando el equilibrio electroquímico (Zhang et al., 2022).

Finalmente, en esta zona 1, se observa que la estabilidad del material en las 3 muestras es consistente desde el comienzo de la prueba y hasta el último valor de E antes de irradiar con luz, con variaciones de 0.091V, 0.081V y 0.064V para la muestra 1, 2 y 3.

El intervalo entre la zona 1 y la zona 2 es de alta importancia para los materiales semiconductores, ya que como se muestra en la Fig. 29 a), hubo una variación importante en el E o E_{ph} en las 3 muestras, debido a una redistribución de cargas en el material causado por la iluminación y subsecuente generación de pares electrón-hueco. Este cambio en el E_{ph} confirma que el material es fotoactivo, que puede ser eficaz en procesos de fotoelectrocatalisis, y que, debido al cambio a valores más negativos, el BiVO_4 es un semiconductor tipo n y promueve más fácilmente reacciones de oxidación.

Analizando únicamente la zona 2, se observa que el decaimiento en la respuesta de E_{ph} , es exponencial para las 3 muestras, lo cual indica la rapidez con la que el material logra estabilizarse con luz incidente. Para calcular estos valores se usó el software “OriginPro 2019” con el algoritmo de Levenberg-Marquardt, preestablecido para decaimiento exponencial, siendo valores del parámetro “ t ” en la ecuación. 82.79, 99.28 y 109.95 para las muestras 1, 2 y 3 respectivamente. El rango de estabilidad final oscila entre -0.18V a -0.23V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{sat})}$. Estos nuevos valores son dependientes de la fotoexcitación en el equilibrio electroquímico del sistema y su estabilidad a largo plazo indica que el material es capaz de soportar la exposición continua a la luz sin sufrir cambios significativos en su estructura o en la distribución de cargas, lo cual es bueno para aplicaciones en fotoelectrocatalisis.

Finalmente, la zona 3 abarca la respuesta del material después de quitar la incidencia de luz. Como se observa en la Fig. 29 a) hay una desviación del estado inicial del OCP, lo cual es indicativo de la cinética del material para volver a estabilizarse después de la perturbación de luz aplicada.

En la Fig. 29 b) se presentan cuantitativamente el E_{ph} de cada muestra. En el análisis de la Fig. 29, se puede concluir que para que el material tenga buena respuesta de E_{ph} , el material debe tener estabilidad, sin cambios abruptos en el potencial. Esta pre-estabilidad antes de la perturbación influye en la capacidad del material para recuperar o aproximarse más al estado inicial de OCP tras la perturbación lumínica.

2.3.4 Voltamperometría lineal (LSV)

Para definir los parámetros de operación en la LSV, debe de conocerse previamente la ventana de potencial y el tipo de semiconductor que se tiene, para analizar correctamente la técnica. En la sección 2.3.2 Voltamperometría cíclica (CV) se confirmó que la ventana de potencial de 0.4V a -0.4V vs Ag|AgCl_(sat) es la correcta, ya que la respuesta del material fue la deseada. A su vez, el análisis de la sección 2.3.3 Potencial a circuito abierto (OCP), se comprobó que el BiVO₄ es un semiconductor tipo *n* promoviendo con mayor eficacia las reacciones de oxidación.

Para esta técnica, se estableció el barrido en sentido anódico (-0.4V a 0.4V vs Ag|AgCl_(sat)) a una velocidad de 10mV/s, ya que se busca analizar la respuesta de la corriente faradaica en diferentes valores de potencial. Además, cada muestra fue evaluada 3 veces con la técnica LSV (Fig. 30) en diferentes condiciones de iluminación: primero en oscuridad (off), luego alternando luz y oscuridad cada 6 segundos (on/off), y con luz constante (on).

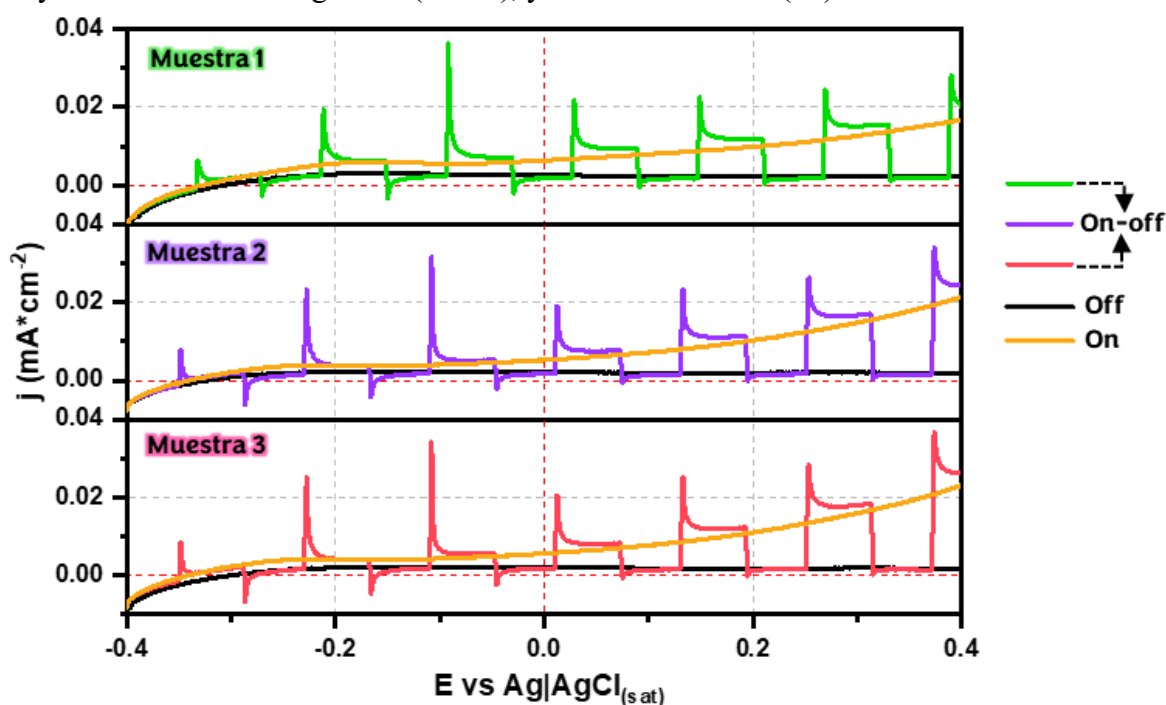


Fig. 30 Voltamperogramas lineales de 3 muestras de películas de BiVO₄. Condiciones: CE grafito, WE BiVO₄ y Ref Ag|AgCl_(sat) en [K₂SO₄]=0.5 M.

Bajo las 3 condiciones de análisis, cada muestra conservo su estabilidad a lo largo del barrido. Se observa que la corriente producida en la primera condición (off) para el máximo potencial aplicado de 0.4V es de 0.002 mA/cm² para la muestra 1 y 0.0017 mA/cm² para las muestras 2 y 3. Sin embargo, para la segunda y tercera condición donde se aplica luz incidente en las

muestras, la respuesta de fotocorriente (j_{ph}) es mucho mayor en comparación con la primera condición

Los sobretiros que aparecen en la segunda condición (on-off) se relacionan con la recombinación de los pares electrón-hueco, donde su magnitud disminuye conforme se avanza hacia potenciales más anódicos. A $0.4V$ vs $Ag|AgCl_{(sat)}$ se tiene el valor más bajo de recombinación respecto a la cantidad de j_{ph} generada.

Otra forma de analizar los datos es a través de las cargas totales de los pulsos de fotocorriente generadas en cada apertura de luz a lo largo del barrido (Fig. 31). Los valores de carga total (Q_t) incluyen a la carga efectiva (Q_e) y la carga asociada a los sobretiros (Q_s). Se observa que el pulso 6, ubicado alrededor de $0.4V$ vs $Ag|AgCl_{(sat)}$ es donde se genera la mayor cantidad de carga efectiva a lo largo del barrido.

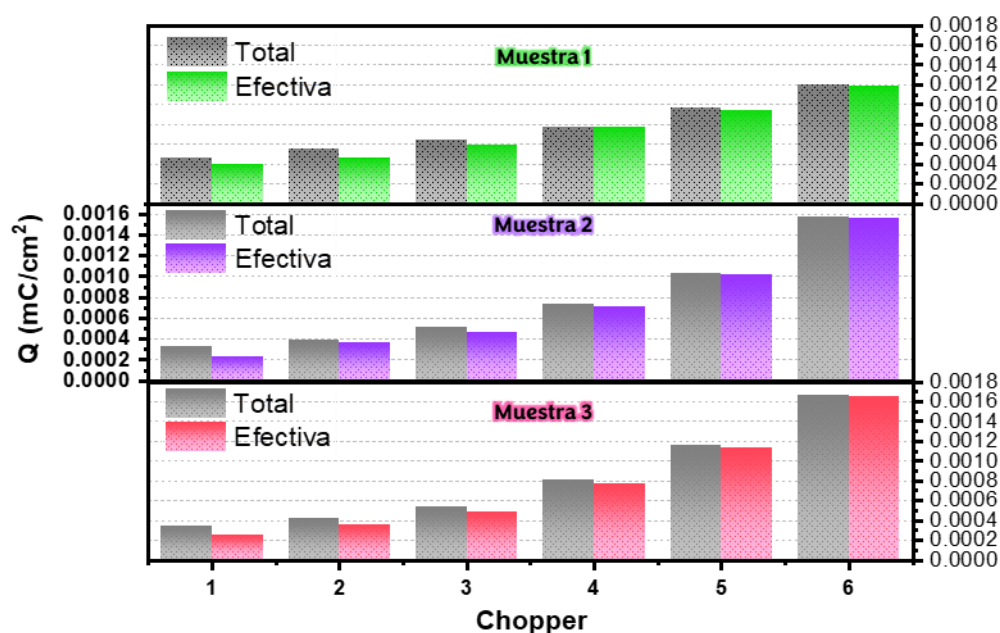


Fig. 31 Análisis de las cargas integradas de los pulsos de fotocorriente generadas en $BiVO_4$, de la figura 30.

Este valor de Q_e a $0.4V$ indica que, a este potencial donde el material es termodinámicamente estable, se tiene el potencial óptimo para aplicaciones de electrocatálisis. La carga efectiva influye en la eficiencia con la que un material promueve los procesos catalíticos, a través de la separación y transporte de los pares electrón-hueco.

Como ya se pudo establecer a través de la Q_e que a $0.4V$ vs $Ag|AgCl_{(sat)}$ es el mejor potencial para aplicaciones PEC, el analizar la respuesta de j_{ph} a este valor en las 3 condiciones es importante (Fig. 32).

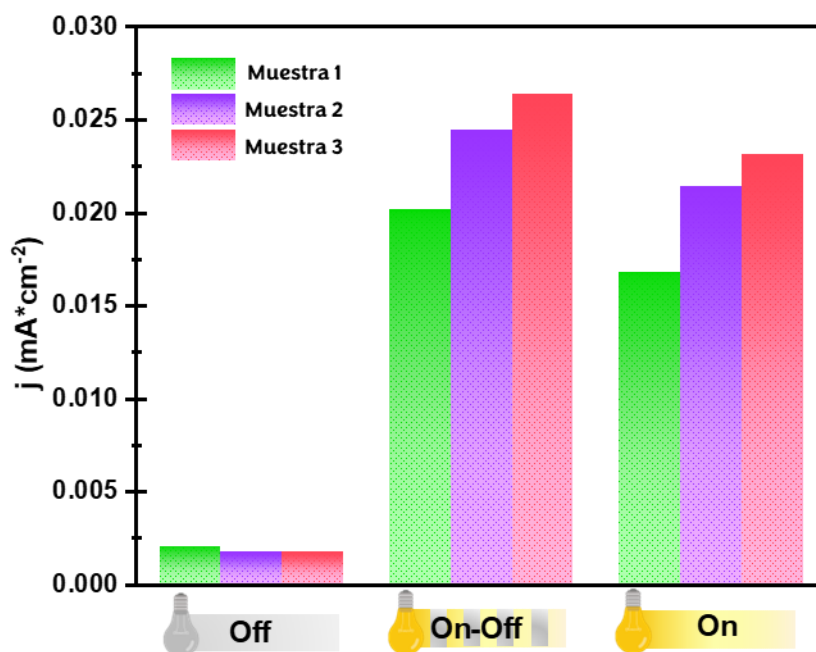


Fig. 32 Fotocorriente generada en las películas de $BiVO_4$ por LSV de la Fig. 30

La segunda condición de iluminación interrumpida (on-off) es la que generó mayor valor de j_{ph} respecto a la tercera condición (on), lo cual ya había sido previamente observado por (Cardenas-Martinez, 2023) quien atribuyó este fenómeno a la excitación constante del material.

2.3.5 Cronoamperometría (CA)

La técnica de LSV abordada en el apartado anterior, demostró que un potencial de $0.4V$ vs Ref, es el indicado dentro de la ventana de estabilidad termodinámica del material para llevar a cabo procesos de fotoelectrocatalisis. Sin embargo, la evaluación de la j_{ph} respecto al tiempo a un potencial fijo es de vital importancia, ya que permite analizar tanto el rendimiento como la estabilidad del material, y por ende si el material es apto para aplicaciones de fotoelectrocatalisis, donde los tiempos de reacción suelen ser largos.

La prueba tiene una duración de 9 minutos. Inicialmente, se aplican 120s en oscuridad para descargar la doble capa electroquímica y estabilizar el sistema. Posteriormente, se realizan pulsos de 60s de iluminación y 60s de oscuridad intermitentes, observando la recuperación del material en oscuridad y la separación de fotocorriente generada bajo iluminación (Fig. 33).

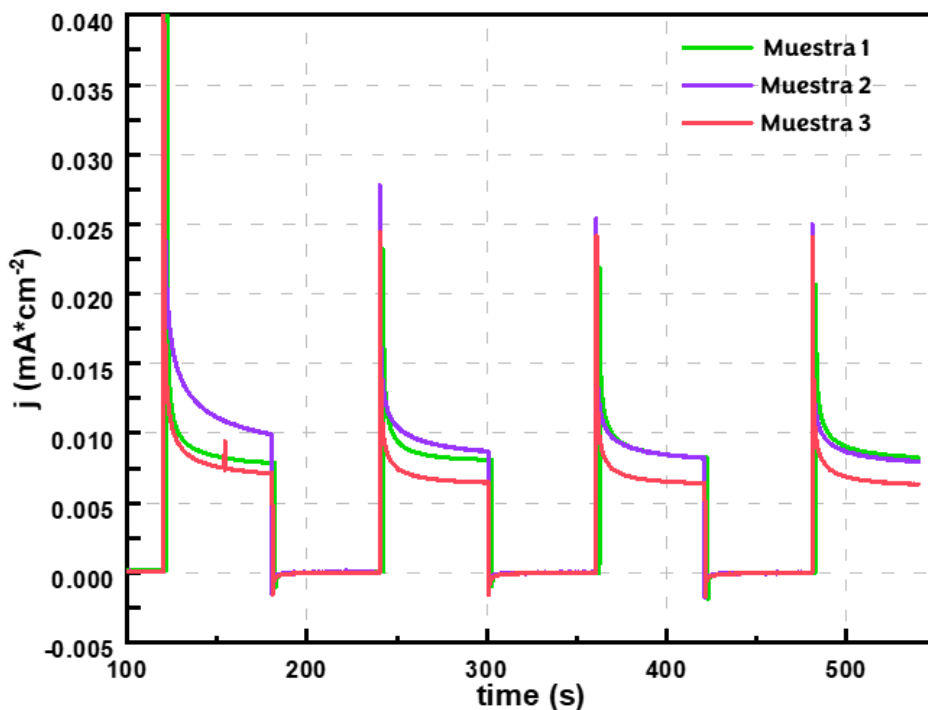


Fig. 33 Cronoamperogramas de las diferentes muestras de BiVO_4 . Condiciones: CE grafito, WE BiVO_4 y Ref $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ en $[\text{K}_2\text{SO}_4]=0.5 \text{ M}$.

Se observa que las 3 muestras presentan al inicio de la prueba un valor de fotocorriente (j_{ph}) de sobretiro alto, el cual va disminuyendo hasta el último pulso. A su vez en cada pulso, el valor final de j_{ph} se mantiene en un rango constante respectivo para cada muestra, lo cual habla de que las muestras mantienen su estabilidad a un potencial fijo a lo largo del tiempo. En la oscuridad también se observa la recuperación del material en cada pulso de luz que se quita, ya que el valor de corriente es capaz de regresar a su estado original.

El mismo análisis que se hizo en LSV respecto a las cargas generadas, también se puede evaluar en esta técnica, pero ahora evaluando justamente el cambio de este valor Q , respecto al tiempo. En la Fig. 34 a) se hace la comparativa para cada muestra entre la carga total (Q_t) y la carga

efectiva (Q_e), donde la diferencia entre ellas es la (Q_s), mientras que en la Fig. 34 b) se analiza la diferencia de las Q_e de cada muestra para cada pulso realizado.

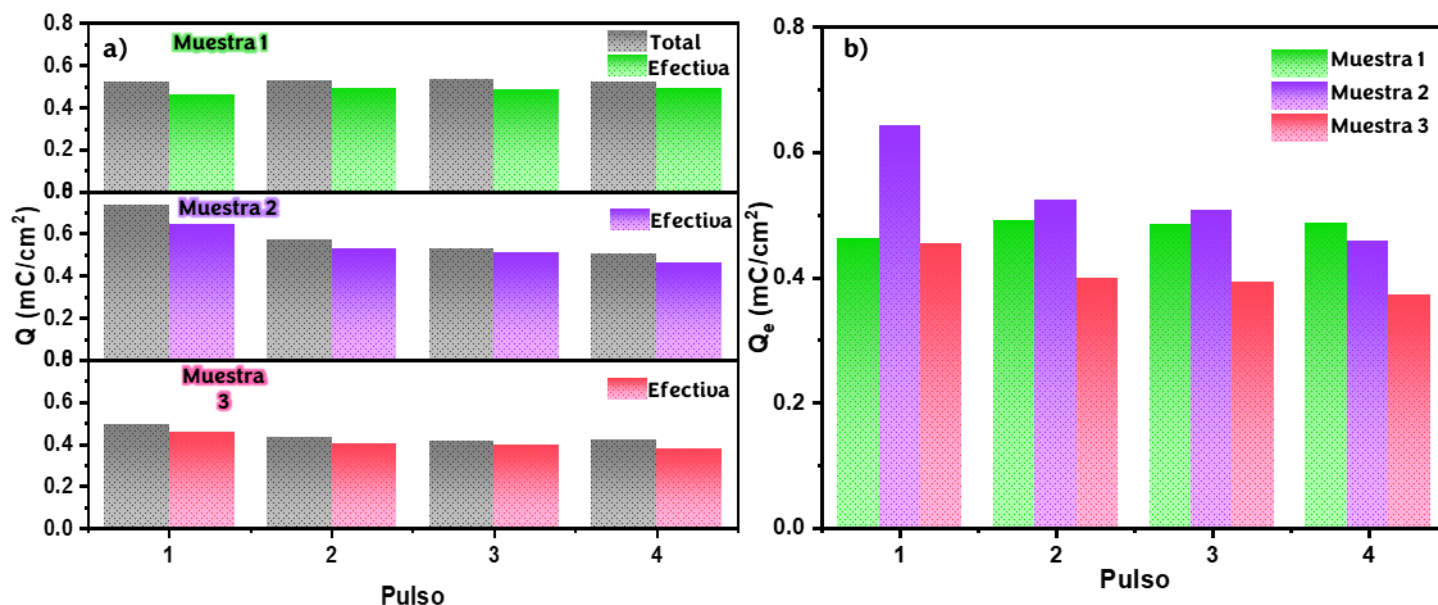


Fig. 34 CA a) Carga total y efectiva y b) diferencia de cargas en muestras de BiVO₄

En conjunto, las Figuras 34 a) y b) demuestran que, a medida que transcurre el tiempo, las cargas totales (Q_t) de todas las muestras disminuyen de manera progresiva, sin evidenciar una caída abrupta. Este comportamiento es un primer indicio de la estabilidad del material. Además, se observa que la carga asociada a los sobretiros (Q_s) es significativamente menor en comparación con la carga efectiva (Q_e). Esta diferencia en las cargas sugiere que el material no tiene grandes pérdidas de eficiencia durante los pulsos iniciales, y que, a pesar del sobretiro, es capaz de mantener una transferencia de carga eficiente y constante a lo largo del tiempo. Estos resultados son prometedores, ya que indican que el material tiene la capacidad para ser aplicado en procesos de fotoelectrocatalisis (PEC), donde la estabilidad y el rendimiento prolongado son fundamentales para su uso.

Finalmente se puede destacar que este estudio de técnicas fotoelectroquímicas, ayudo a definir parámetros que serán usados para la aplicación real del material para la oxidación del colorante AM.

CAPÍTULO 3. Diseño y evaluación de celda ufc

3.1 Consideraciones básicas de diseño y tratamiento de celdas

Se utilizó el software SolidWorks® para el modelado y diseño de las celdas ufc empleadas a lo largo de este trabajo. Las principales consideraciones de diseño para cada una de las celdas incluyeron:

- ✓ Posiciones de entrada y salida de la solución de trabajo.
- ✓ Relación de posición del electrodo de referencia, electrodo de trabajo y contraelectrodo.
- ✓ Geometría interna del sistema.
- ✓ Relación altura – anchura del canal ufc.

Estas especificaciones se basaron en el trabajo de (T. Li et al., 2021), el cual reporta que dichos parámetros influyen directamente en una adecuada o no distribución del potencial a lo largo de un sistema ufc. Estas consideraciones son importantes, ya que la celda es para aplicaciones de fotoelectrocatalisis.

Los pasos para la obtención física de las celdas y su posterior aplicación son los siguientes:

1. Fabricación de las piezas: Las celdas se construyeron en una impresora 3D de la marca Elegoo versión Mars 4 Ultra, usando resina fotocurable transparente de la marca Anycubic.
2. Limpieza de las piezas: Cada pieza fue lavada con isopropanol para remover cualquier posible excedente de resina adherido, usando una máquina de lavado marca Elegoo.
3. Fotocurado: Para aumentar la dureza y resistencia de las piezas, se sometieron a un proceso de Fotocurado con luz ultravioleta (UV), utilizando una máquina de curado marca Elegoo.
4. Ultrasonicado: Durante 10 minutos se metieron las piezas en agua desionizada, usando el equipo de la marca AcmeSonic.
5. Tratamiento térmico: Finalmente, en una estufa a 50°C durante 15 minutos se metieron las piezas, con el fin de evaporar posibles residuos restantes, usando la estufa de la marca Lab-line.

Este proceso completo de preparación de las celdas (Fig. 35), asegura que no haya contaminación en los electrodos ni en el electrolito debido a posibles residuos de resina que no

se hayan podido remover en el proceso de lavado con isopropanol. Además, el fotocurado de las piezas promueve su durabilidad, así como su uso prolongado. Estas consideraciones de diseño, impresión y curado fueron cuidadosamente implementadas en la fabricación de cada una de las celdas utilizadas.

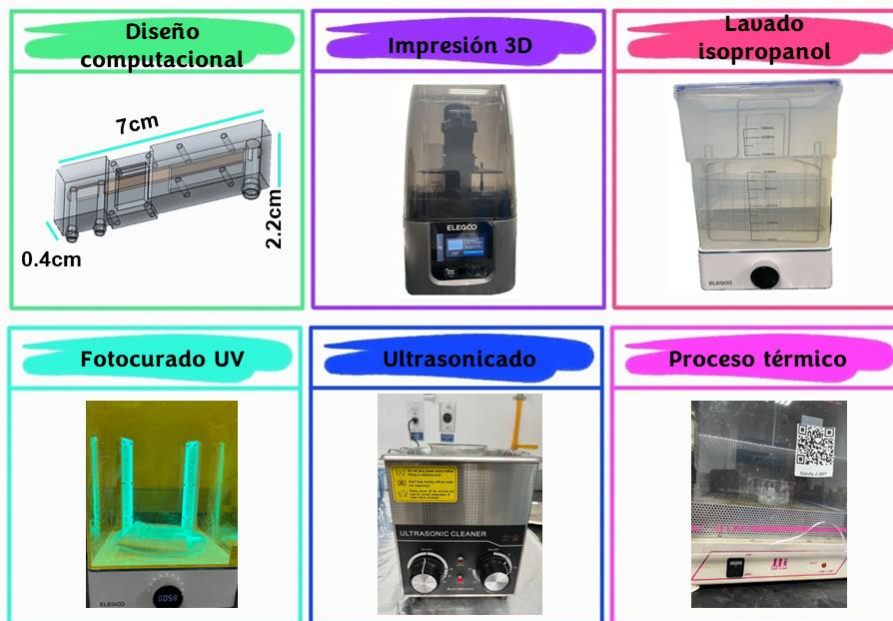


Fig. 35 Proceso de obtención de celdas impresas 3D

3.2 Diseños y evaluación mecánica

Una vez obtenidas las piezas, se procedió a la evaluación de su desempeño y funcionamiento, con el objetivo de validar o descartar los diseños creados según su rendimiento.

En los 33 diseños de celdas ufc creados, el primer objetivo fue eliminar uno de los problemas más frecuentes en este tipo de dispositivos: las fugas. Se inició con una idea general de diseño, en la que se buscó conectar al electrodo de trabajo (WE) y contraelectrodo (CE) desde la parte superior de la celda, con el objetivo de obtener una exposición directa al canal por el cual se inyecta la solución, con el fin de optimizar la funcionalidad y diseño estructural de las celdas.

En 32 prototipos de celda se mantuvieron las ideas generales de diseño, pero variando otros factores como:

- ✓ Acoplar piezas extras para embonar los electrodos.
- ✓ Aislar las conexiones eléctricas con piezas extra.
- ✓ Angulo de entrada del silicón

- ✓ Redondeo de esquinas para evitar zonas muertas.
- ✓ Aislar el canal con diferentes componentes: Parafilm™, Silastic™ o Viton™.
- ✓ Crear presión entre una pieza extra y la celda, usando tornillos.
- ✓ Sellar térmicamente la celda con algún polímero.
- ✓ Realizar la conexión eléctrica con tiras de cobre.
- ✓ Realizar la conexión eléctrica de forma directa, sujetando el WE y CE con un caimán de cobre.
- ✓ Realizar la conexión eléctrica con conexiones banana de cobre.
- ✓ Sellar el canal usando silicón.

A pesar de considerar estas opciones y modificaciones a los diseños, las celdas continuaron presentando problemas de fugas. Este problema no solo causaba la pérdida parcial y/o total de la solución inyectada, si no también permitía la permeabilidad hacia el exterior, afectando las conexiones eléctricas del WE, resultando en un rechazo automático del diseño.

Debido a que la finalidad de uso de la celda es para fotoelectrocatalisis, el contacto de la solución trabajo con la conexión eléctrica impide la estabilidad eléctrica en el sistema. Lo anterior provoca que al iniciar una prueba y aplicar un potencial, la prueba sea interrumpida de forma inmediata. La Fig. 36 presenta los prototipos de celda más representativos que fueron descartados por problemas de fugas.

Las dimensiones de cada uno de los diseños de celdas presentados en la Fig. 36 se encuentran en la sección de Anexos.



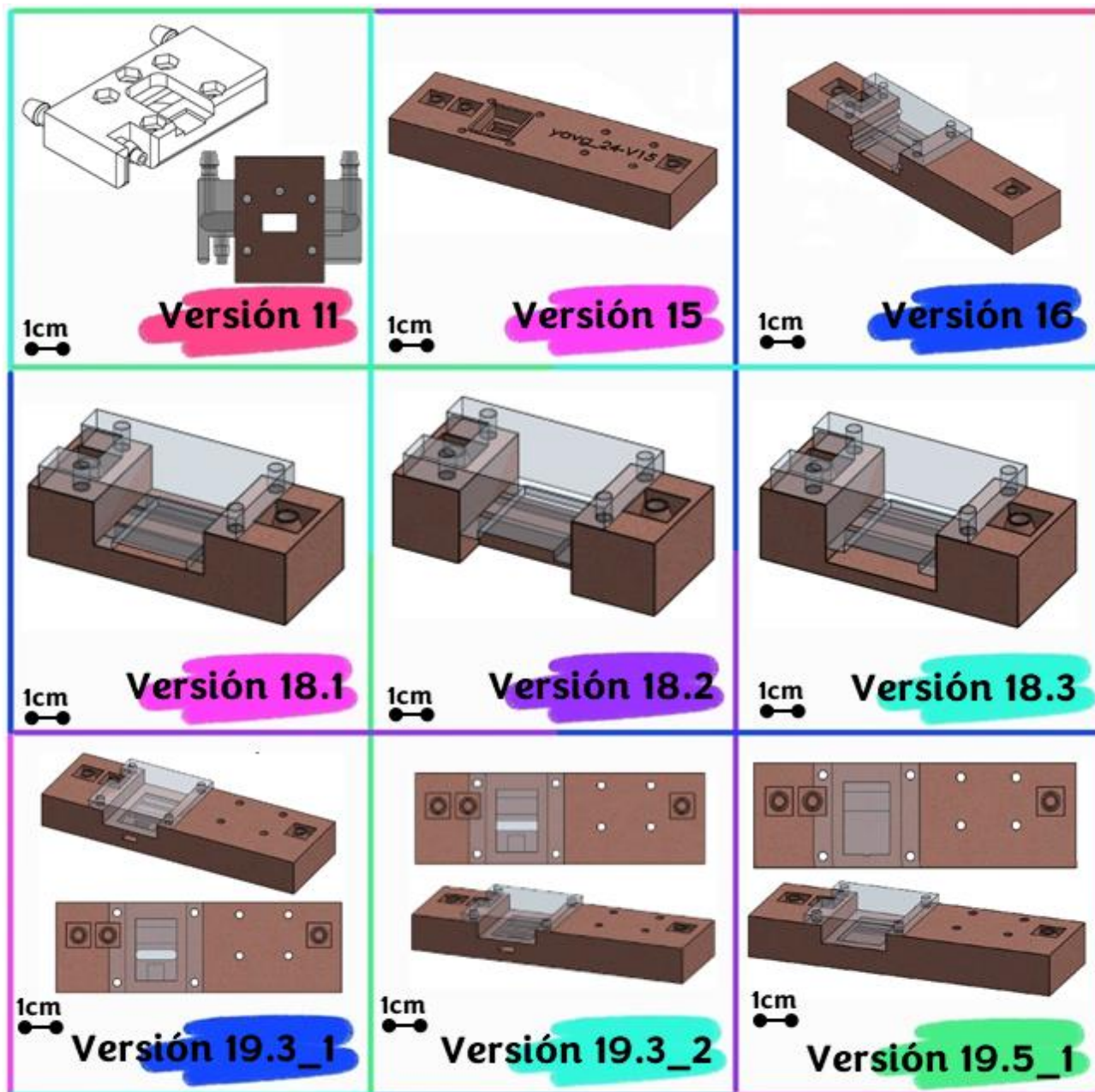


Fig. 36 Prototipos de celda ufc más representativo.

A lo largo de todos los prototipos de celda realizados, las dimensiones físicas del electrodo de trabajo (BiVO_4) y contraelectrodo (grafito), fueron cambiando con la finalidad de hacer más sencillo y repetible el ensamblado, tomando en consideración la relación de tamaño que debe existir entre estos dos, con el fin de soportar adecuadamente la corriente generada en el WE (Hamzah et al., 2020).

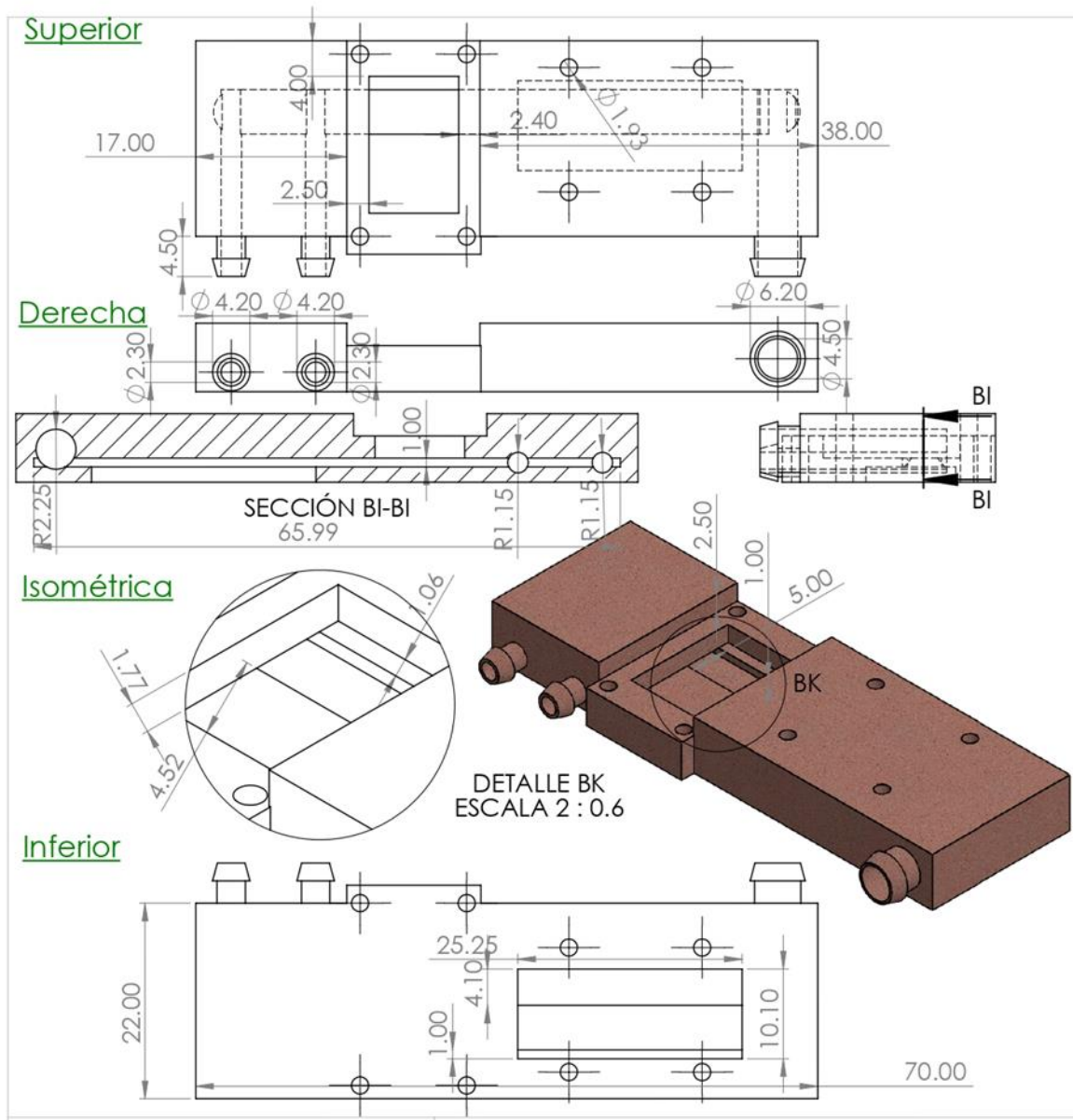


Fig. 37 Diseño final #33 de celda ufc para PEC

El diseño de celda # 33 (Fig. 37), denominado como versión 20 se compone de una única pieza, con dimensiones de 70 x 22 mm de largo y ancho, con una altura de 7.7mm. Las boquillas de entrada y salida del flujo, así como la boquilla de conexión para el E_{ref} se encuentran ubicados en una de las caras laterales de la pieza, en sentido perpendicular al canal ufc. Este canal con un ancho de 4mm, altura de 1mm y longitud de 65.99mm, se encuentra ubicado en el centro de la

celda, con 2 aberturas directas correspondientes al WE y el CE, los cuales están posicionados en caras opuestas uno respecto al otro.

La dimensión total del electrodo de trabajo WE es de 10mm x 15mm, con un área expuesta al canal de 10mm x 4mm, mientras que para el contraelectrodo de grafito se tienen dimensiones de 30mm x 15mm, con un área expuesta al canal de 30mm x 4mm. El diámetro definido para la entrada y salida del flujo es de 2.30mm y 4.5mm respectivamente, con el fin de satisfacer el denominado *efecto Venturi* y prevenir la aparición de fugas internas causadas por las caídas de presiones en el sistema en relación con el área del canal de la celda. Además, sus posiciones en la cara lateral de la celda, se debe a la consideración de impresión de la pieza. Finalmente, para permitir el paso óptico de la luz e irradiar por el frente a la muestra, se realizó un corte circular con un diámetro de 11mm hasta el canal, con la finalidad de tener una ventana de cuarzo.

Para poder obtener las piezas en la impresora 3D, se deben de pasar al software CHITUBOX®, donde la posición para el crecimiento y construcción de las piezas tiene un papel fundamental para el correcto funcionamiento y cumplimiento de los criterios operacionales de este.

En la Fig. 38 se muestra la configuración de impresión de la celda. Debido a la presencia de los denominados “techos volados”, se definió la posición adecuada en la que la celda debía ser construida capa por capa, para así abatir estos obstáculos de forma tal que se respeten las condiciones de diseño establecidas por Hamzah et al., 2020.

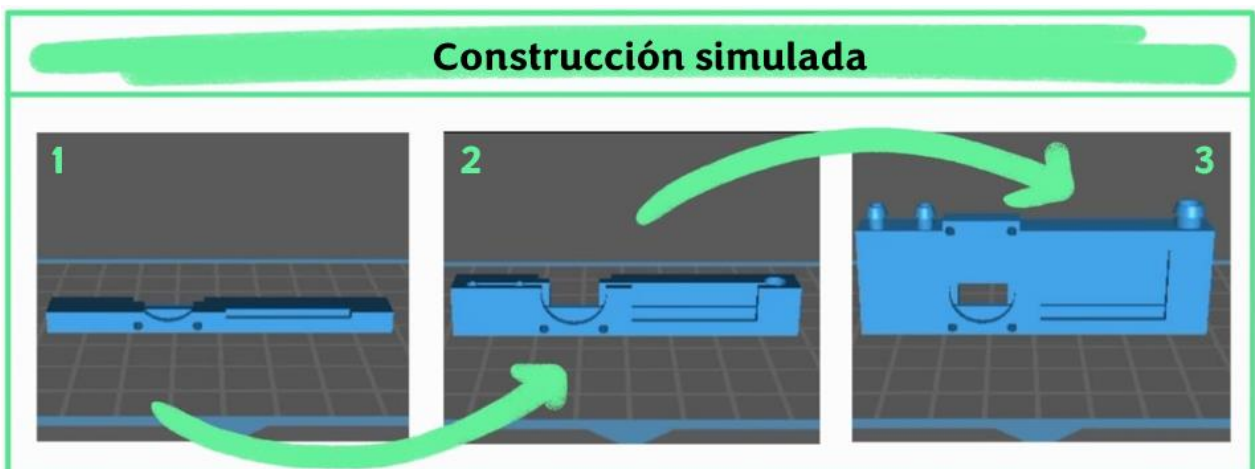


Fig. 38 Construcción simulada de la celda ufc

La Fig. 39 ilustra las conexiones y secciones donde se posicionan los electrodos, entradas y salidas de la celda de manera simulada. Así mismo, se presenta una fotografía de la celda una vez impresa, curada y tratada térmicamente, para su posterior ensamblaje y uso.

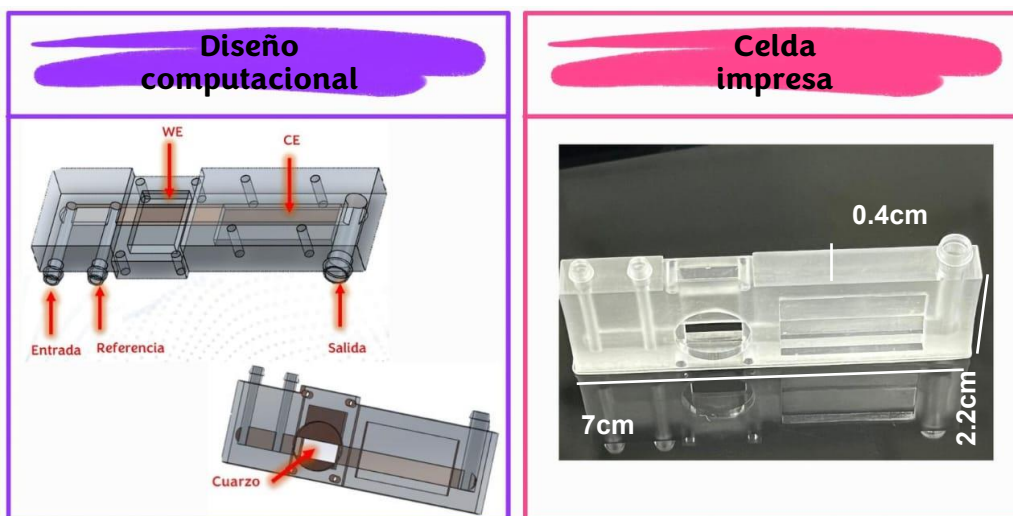


Fig. 39 Conexiones principales de la celda ufc PEC

3.3 Selección y evaluación de CE's

Después de confirmar la ausencia de fugas, el siguiente paso fue analizar la conexión eléctrica, estabilidad y comportamiento del sistema. Una mala conexión eléctrica dentro del sistema detendría automáticamente cualquier prueba de fotoelectrocatalisis. Para estas evaluaciones, se utilizó un potenciostato de la marca BioLogic y el software Ec-Lab V11.36.

Inicialmente, se realiza una inspección preliminar del valor de potencial a circuito abierto (OCP). Si presenta una variación de $\pm 1V$, hay una mala conexión eléctrica, indicativo que se debe desmontar y volver a ensamblar los electrodos en la celda, los cuales se realizan con una tira de cobre. Por otro lado, si el valor tiene una variación de ± 10 mV, se procede a realizar una voltametría cíclica (CV) para evaluar el comportamiento y estabilidad del sistema, empleando un electrolito soporte $K_2SO_4 0.5M$ con una ventana de potencial de $0.4V$ a $-0.4V$ vs Ref. y una velocidad de barrido de $100mV/s$.

En la Fig. 76 que se presenta en la sección de Anexos, se evaluó el voltamperograma obtenido del $BiVO_4$ como WE, grafito como CE y $Ag|AgCl_{(sat)}$ como E_{ref} , dentro de la plataforma ufc.

Se pudo observar la presencia de ruido en la lectura ciclo tras ciclo asociado, después de una inspección física a la celda, se detectó permeabilidad del electrolito a través del CE de grafito desde el canal hacia el exterior. Esto provocó que la conexión eléctrica del CE se mojara, afectando negativamente la prueba. Este fenómeno, no solo ocasiona pérdidas de volumen del electrolito, sino que, conforme la conexión eléctrica continúe mojándose, eventualmente se perdería el contacto eléctrico, resultando en la detención automática de una prueba de fotoelectrocatalisis (PEC).

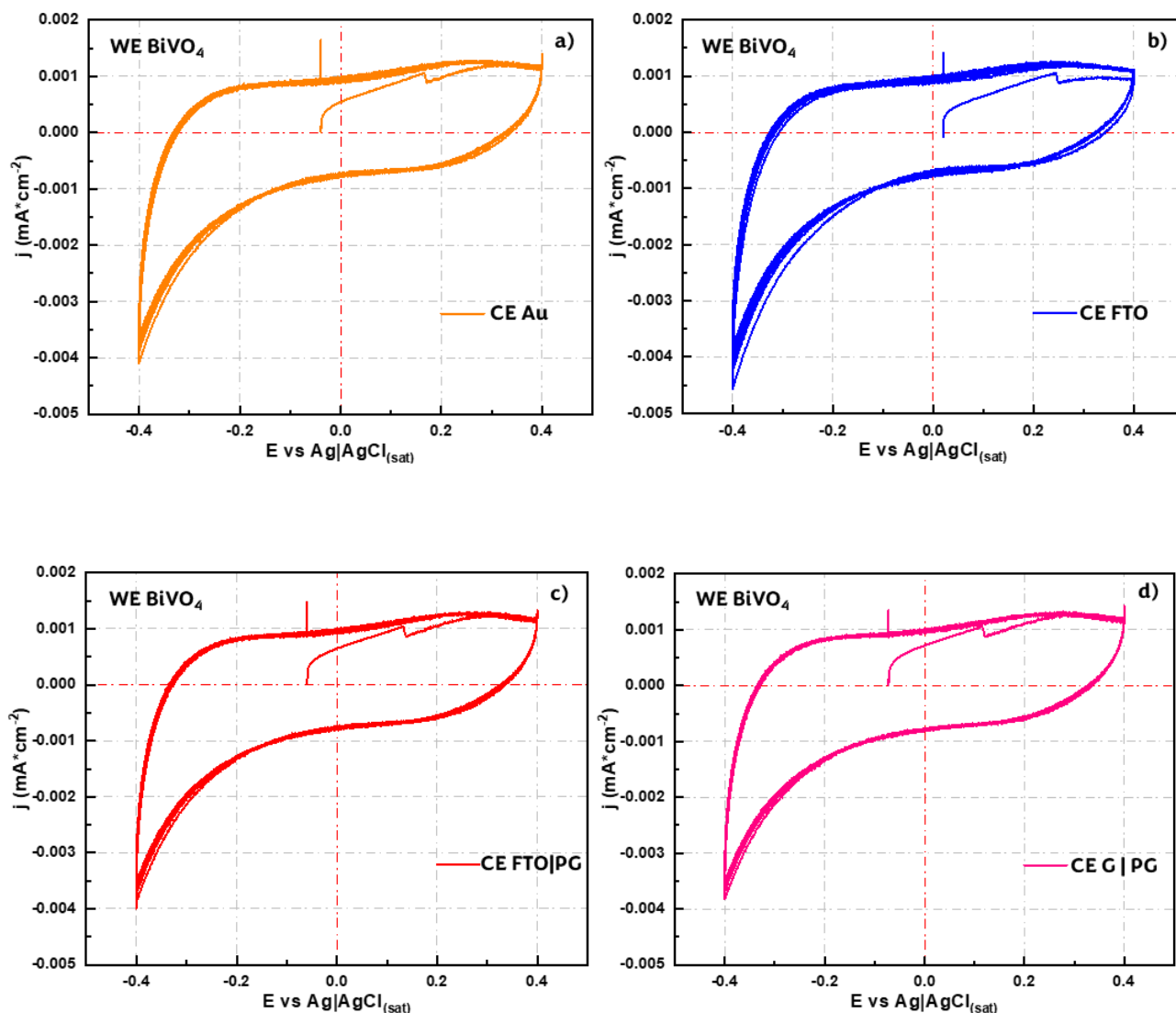


Fig. 40 CV evaluando BiVO_4 con CE de a) Au, b) FTO, c) FTO|PG y d) G|PG. Condiciones: WE BiVO_4 y Ref $\text{Ag|AgCl}_{(\text{sat})}$ en $[\text{K}_2\text{SO}_4]=0.5 \text{ M}$ y AM ppm con pH 7

Debido a este fenómeno de permeabilidad, la búsqueda y selección de otro material como CE, se llevó a cabo. Se estudiaron 4 opciones de materiales: a) pieza de cobre bañado en oro (Au), b) vidrio FTO (FTO), c) vidrio FTO con una película delgada de tinta de grafito (FTO|PG) y d) grafito con una película delgada de tinta de grafito (G|PG), todo evaluado en una celda bulk. Para analizar estos 4 materiales, se usó una misma muestra de BiVO_4 como WE, y su respuesta se analizó a través de la técnica de voltametría cíclica (Fig. 40).

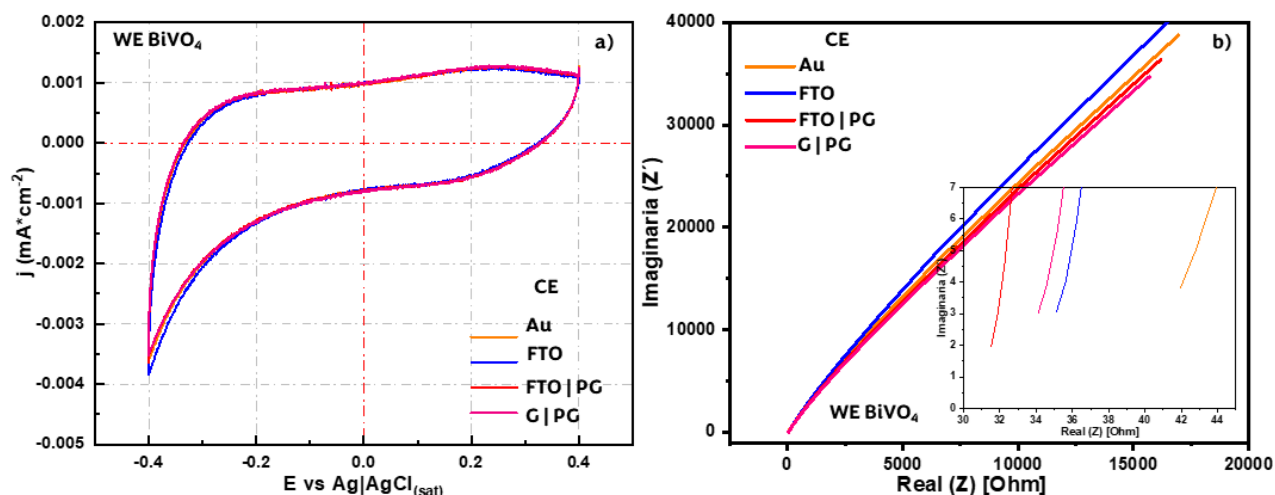


Fig. 41 CV evaluando BiVO_4 a) 10 ciclo con diferentes CE's y b) Diagramas de Nyquist

Independientemente del CE utilizado, la respuesta del BiVO_4 se mantuvo constante a lo largo de los ciclos, mostrando una alta repetibilidad desde el primer hasta el último ciclo. En la Fig. 41 inciso a), se presenta el último ciclo de cada una de las mediciones realizados con los cuatro CE, donde se confirma la respuesta idéntica en todos los casos. Sin embargo, para seleccionar el más adecuado, se optó por medir la impedancia del sistema después de la técnica de voltametría cíclica (CV) para observar la resistencia interna del sistema.

En el inciso b), se presenta el diagrama de Nyquist, donde se observa que la resistencia del sistema, al analizar los cuatro CE, varía en un rango de 30 a 43 Ohms. Estos valores son adecuados y relacionando con el inciso a) que la respuesta del voltamperograma también es igual independientemente del CE empleado, se llega a la conclusión de que todos los materiales evaluados son aptos para su uso en la celda ufc.

Finalmente, para estandarizar el ensamblaje de la ufc, se optó por utilizar el FTO como CE. Esta elección se basa en el hecho de que ya se tiene un protocolo aprobado de su ensamblaje y conexión eléctrica, lo que garantiza una conexión estable. Además, el tamaño del FTO puede

ajustarse a las dimensiones requeridas, y se cuenta con experiencia previa en su corte y tratamiento, lo que también facilita su manipulación y optimización en el sistema, además de ser más económico que una pieza de oro.

Una vez definido el diseño final, el tamaño del WE, las alturas, el tipo de CE a usar y la forma en que se realizarían las conexiones eléctricas, se puede realizar la caracterización de la celda ufc.

3.4 Caracterización celda ufc vs celda bulk

Para comparar la respuesta entre la celda ufc y la celda bulk, se realizó un diseño experimental, evaluando los siguientes factores: iluminación, celda, material y solución de trabajo, en función de la respuesta obtenida mediante las técnicas de voltametría cíclica y voltametría lineal. En la Tabla 9 se presenta la configuración de los factores y sus respectivos niveles.

Tabla 9 Factores y niveles del DE 2⁵

Factor	Letra	Bajo	Alto
Iluminación	a	On	Off
Celda	b	Bulk	μfc
Material	c	FTO	BiVO ₄
Solución	d	K ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄ +MB
Técnica	e	CV	LSV

El factor de iluminación se evalúa debido a que la aplicación final del material y la celda es la fotoelectrocatalisis, por lo que evaluar la respuesta que se obtiene en los voltamperogramas cíclicos y lineales bajo estas 2 condiciones es de importancia. Asimismo, el estudio comparativo entre la celda bulk y la celda ufc permite determinar si existen diferencias significativas y qué tan comparables serían los resultados de degradación entre ambos sistemas. Para evaluar la respuesta del semiconductor BiVO₄, el comparativo con el sustrato de FTO sin depósito es un blanco importante para descartar algún fenómeno no previsto en la respuesta. Para la solución, se analiza por una parte el electrolito soporte K₂SO₄ 0.5M empleado anteriormente en las caracterizaciones fotoelectroquímicas, por otro lado, también se usa el electrolito soporte K₂SO₄ 0.5M, junto con el colorante 5ppm de AM que será empleado en los procesos PEC.

La selección de estos factores y sus niveles se debe a que se busca poder analizar y estudiar el comportamiento en la respuesta electroquímica del sistema en conjunto con el material y su interacción con la molécula de interés, AM. Este diseño factorial tiene un total de 32 experimentaciones, las cuales se detallan en la tabla 10.

Tabla 10 Combinaciones del DE 2⁵

Exp	Iluminación	Celda	Material	Solución	Técnica
	a	b	c	d	e
(1)	On	Bulk	FTO	K ₂ SO ₄	CV
a	Off	Bulk	FTO	K ₂ SO ₄	CV
b	On	ufc	FTO	K ₂ SO ₄	CV
ab	Off	ufc	FTO	K ₂ SO ₄	CV
c	On	Bulk	BiVO ₄	K ₂ SO ₄	CV
ac	Off	Bulk	BiVO ₄	K ₂ SO ₄	CV
bc	On	ufc	BiVO ₄	K ₂ SO ₄	CV
abc	Off	ufc	BiVO ₄	K ₂ SO ₄	CV
d	On	Bulk	FTO	K ₂ SO ₄ + AM	CV
ad	Off	Bulk	FTO	K ₂ SO ₄ + AM	CV
bd	On	ufc	FTO	K ₂ SO ₄ + AM	CV
abd	Off	ufc	FTO	K ₂ SO ₄ + AM	CV
cd	On	Bulk	BiVO ₄	K ₂ SO ₄ + AM	CV
acd	Off	Bulk	BiVO ₄	K ₂ SO ₄ + AM	CV
bcd	On	ufc	BiVO ₄	K ₂ SO ₄ + AM	CV
abcd	Off	ufc	BiVO ₄	K ₂ SO ₄ + AM	CV
e	On	Bulk	FTO	K ₂ SO ₄	LSV
ae	Off	Bulk	FTO	K ₂ SO ₄	LSV
be	On	ufc	FTO	K ₂ SO ₄	LSV
abe	Off	ufc	FTO	K ₂ SO ₄	LSV
ce	On	Bulk	BiVO ₄	K ₂ SO ₄	LSV

ce	On	Bulk	BiVO ₄	K ₂ SO ₄	LSV
ace	Off	Bulk	BiVO ₄	K ₂ SO ₄	LSV
bce	On	ufc	BiVO ₄	K ₂ SO ₄	LSV
abce	Off	ufc	BiVO ₄	K ₂ SO ₄	LSV
de	On	Bulk	FTO	K ₂ SO ₄ + AM	LSV
ade	Off	Bulk	FTO	K ₂ SO ₄ + AM	LSV
bde	On	ufc	FTO	K ₂ SO ₄ + AM	LSV
abde	Off	ufc	FTO	K ₂ SO ₄ + AM	LSV
cde	On	Bulk	BiVO ₄	K ₂ SO ₄ + AM	LSV
acde	Off	Bulk	BiVO ₄	K ₂ SO ₄ + AM	LSV
bcde	On	ufc	BiVO ₄	K ₂ SO ₄ + AM	LSV
abcde	Off	ufc	BiVO ₄	K ₂ SO ₄ + AM	LSV

En la Fig. 42, se presentan las combinaciones de factores y niveles en función de la respuesta obtenida mediante la técnica de voltametría cíclica. En la primera columna están las mediciones realizadas con la celda ufc a) y c) usando FTO y BiVO₄ como WE, respectivamente. La segunda columna agrupa las mediciones usando la celda bulk (b) y d)) también para FTO y BiVO₄ respectivamente.

En cada cuadrante se presentan 4 respuestas: las dos primeras corresponden a mediciones en la solución K₂SO₄ 0.5M con y sin iluminación (Naranja y Naranja punteado), mientras que las dos restantes se obtienen en la misma solución de K₂SO₄, pero ya con AM a 5 ppm, también con y sin iluminación (curvas en azul y azul punteada).

De manera general, la capacitancia del FTO a) y b), son menores que la contraparte de BiVO₄ c) y d), lo cual es atribuible a la película del semiconductor.

Para los incisos a) y b), se observa que, para los 2 niveles del factor de la solución de trabajo, la respuesta del voltamperograma es idéntica una respecto a la otra para el factor de iluminación en sus dos niveles (on y off). Lo anterior confirma que el FTO no tiene ninguna contribución fotocatalítica y que, por lo tanto, no tendría contribución alguna en algún proceso PEC aplicando

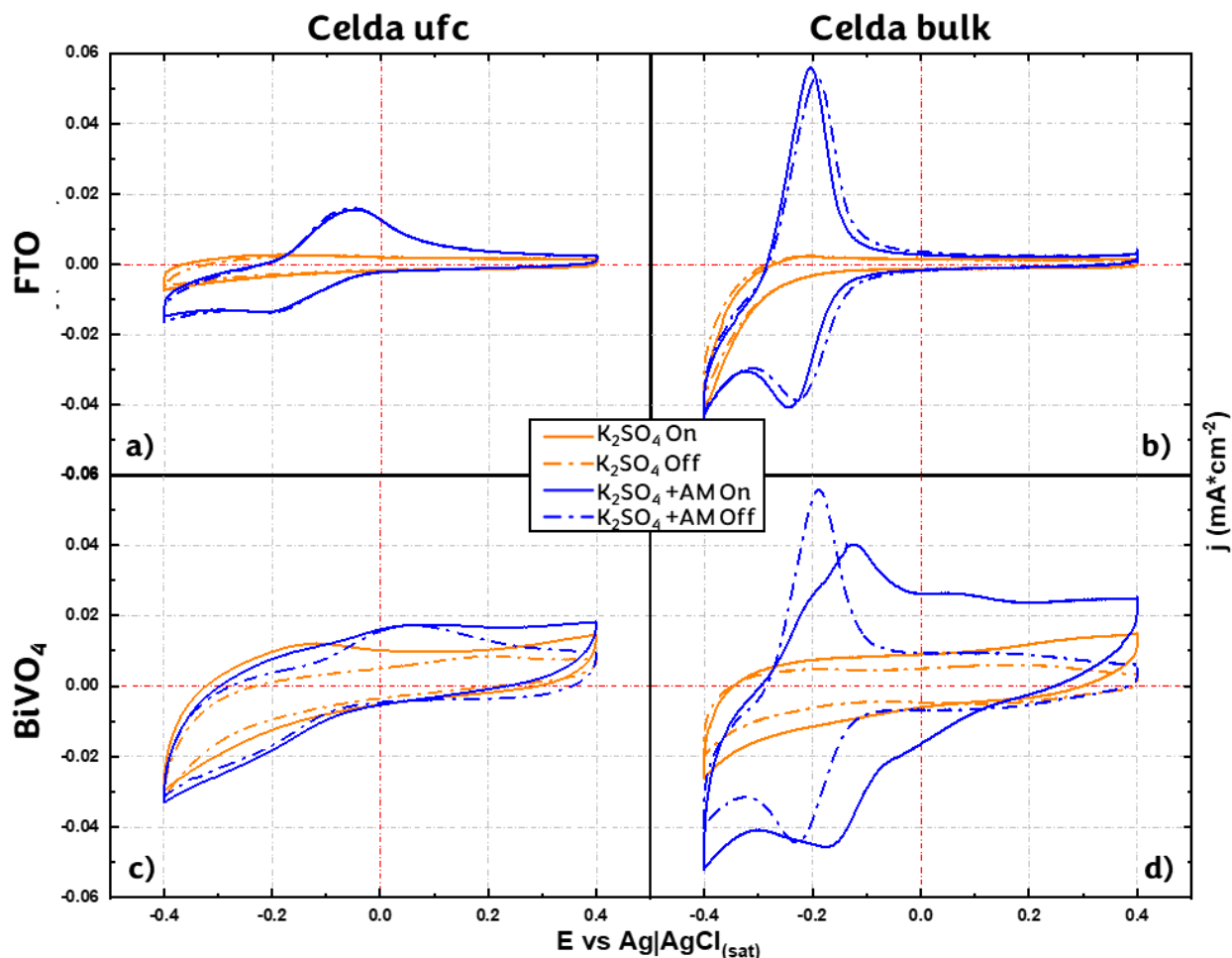


Fig. 42 Primera parte del DE 2⁵ en función de la respuesta obtenida por CV. Condiciones: CE = FTO, $[K_2SO_4]=0.5 M$, $[AM]=5ppm$, $I_0 = 87.4 mW/cm^2$.

tanto para el sistema bulk y el ufc. Por el contrario, en los incisos c) y d) hay una diferencia en la respuesta cuando se analiza el BiVO₄ con iluminación, reflejado a través de un cambio en la pendiente del voltamperograma, atribuido a que el material genera portadores de carga (electrones y huecos) a través de la absorción de fotones, lo cual está relacionado a su vez, a una mayor eficiencia en la separación de cargas generadas. La diferencia entre la respuesta del material con y sin iluminación denota la capacidad de este para absorber luz y generar portadores

de carga tanto en el sistema bulk, como en la celda ufc, siendo esta ultima la de mayor importancia para este trabajo de tesis.

Como se observa en todos los voltamperogramas, en presencia del AM aparece una pareja de picos asociados a una reacción redox. Este comportamiento ha sido previamente observado y descrito por (Barou et al., 2012), quien afirma que el pico catódico corresponde a la reducción electroquímica reversible de dos electrones de AM a su forma leuco (LAM). La reacción redox entre AM y LAM, ha sido representada de la siguiente forma por (Y. Zhao et al., 2012) en la Fig. 43.

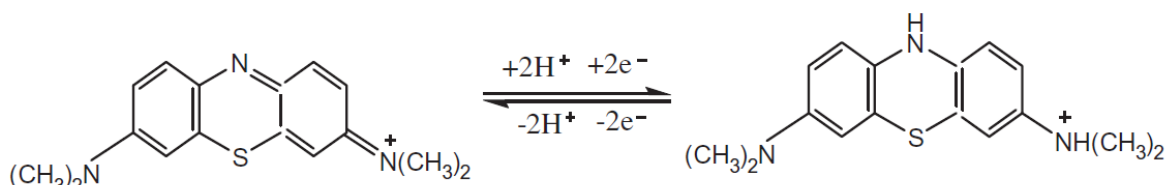


Fig. 43 Reacción redox entre AM y LAM

La integración de las cargas correspondientes a los picos anódicos y catódicos de la reacción redox del AM y LAM permitiendo visualizar la reversibilidad de la reacción en las diferentes combinaciones de factores estudiadas. Dicha división de cargas permite evaluar la eficiencia del proceso electroquímico, si el valor del cociente es cercano a 1 el proceso es muy reversible. En la Tabla 11, demuestra que el valor de la eficiencia de cargas en todas las combinaciones de factores es menor a 1, indicando una diferencia en las cantidades de carga entre los dos procesos, repercutiendo en que hay más contribución del proceso de oxidación, y menor de reducción.

Tabla 11 Eficiencia de cargas en todas las combinaciones de factores

Factor			Respuesta (C/cm ²)		
Sistema	Material	Iluminación	Catódico	Anódico	C/A
microfluidico	FTO	on	0.001	0.002	0.479
		off	0.001	0.002	0.439
	BiVO ₄	on	0.000	0.000	0.439
		off	0.001	0.001	0.630
bulk	FTO	on	0.003	0.004	0.583
		off	0.002	0.004	0.513
	BiVO ₄	on	0.003	0.006	0.520
		off	0.002	0.004	0.575

Las combinaciones de BiVO₄ en ambos sistemas muestran un comportamiento distinto al observado con en el FTO. En el caso del BiVO₄, el valor de eficiencia de carga disminuye bajo

la perturbación lumínica, sugiriendo una mayor promoción de la reacción de oxidación. Este comportamiento es deseable, dado que la aplicación final busca la oxidación de la molécula de AM, y la respuesta de carga confirma un incremento en la promoción de este proceso bajo condiciones de iluminación.

Para poder analizar y hacer una comparativa más clara de estos voltamperogramas cíclicos con la molécula de AM presente, en la Fig. 44, se presentan las dos pruebas realizadas con $K_2SO_4 + AM$ Off con FTO y $BiVO_4$ como WE en la celda ufc, debido a que este sistema es el de mayor interés. Los valores de potencial de media onda ($E_{1/2}$) son de $-0.127 V$ y $-0.1 V$ vs $Ag|AgCl_{(sat)}$ para el FTO y $BiVO_4$ respectivamente. El desplazamiento de los picos entre materiales, fue explicado por (Y. Zhao et al., 2012) quien afirmó que el estado superficial y la estructura de estos tiene influencia sobre los procesos electroquímicos. Lo anterior se complementa agregando la consideración de la conductividad de los electrodos, que para el caso del $BiVO_4$ siendo un semiconductor, tiene una respuesta menos eficiente para desarrollar procesos de transferencia de carga a comparación del FTO. Como resultado, se obtiene el voltamperograma distorsionado de la Fig. 44.

De forma similar, hay una diferencia de desplazamiento del $E_{1/2}$ entre la celda ufc y bulk respecto al material de $BiVO_4$, con un valor de $-0.060V$ vs $Ag|AgCl_{(sat)}$. Esto se puede explicar en términos de geometría de las celdas, así como probablemente la altura del canal de la celda ufc.

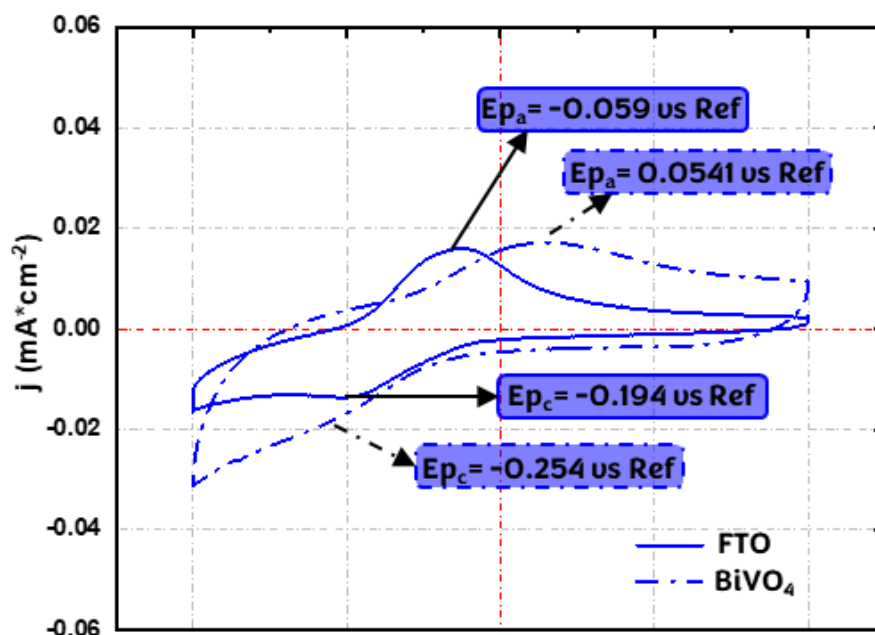


Fig. 44 CV en un medio de $K_2SO_4 + AM$ Off con FTO y $BiVO_4$ como WE en la celda ufc

Esta última afirmación pudo hacerse al evaluar alturas menores del canal, con canales de 400 μm , donde la distorsión aún mayor.

En la Fig. 45, se presenta la segunda parte del diseño de experimentos en función de la respuesta obtenida mediante la técnica de voltametría lineal (LSV). En un primer análisis del FTO como

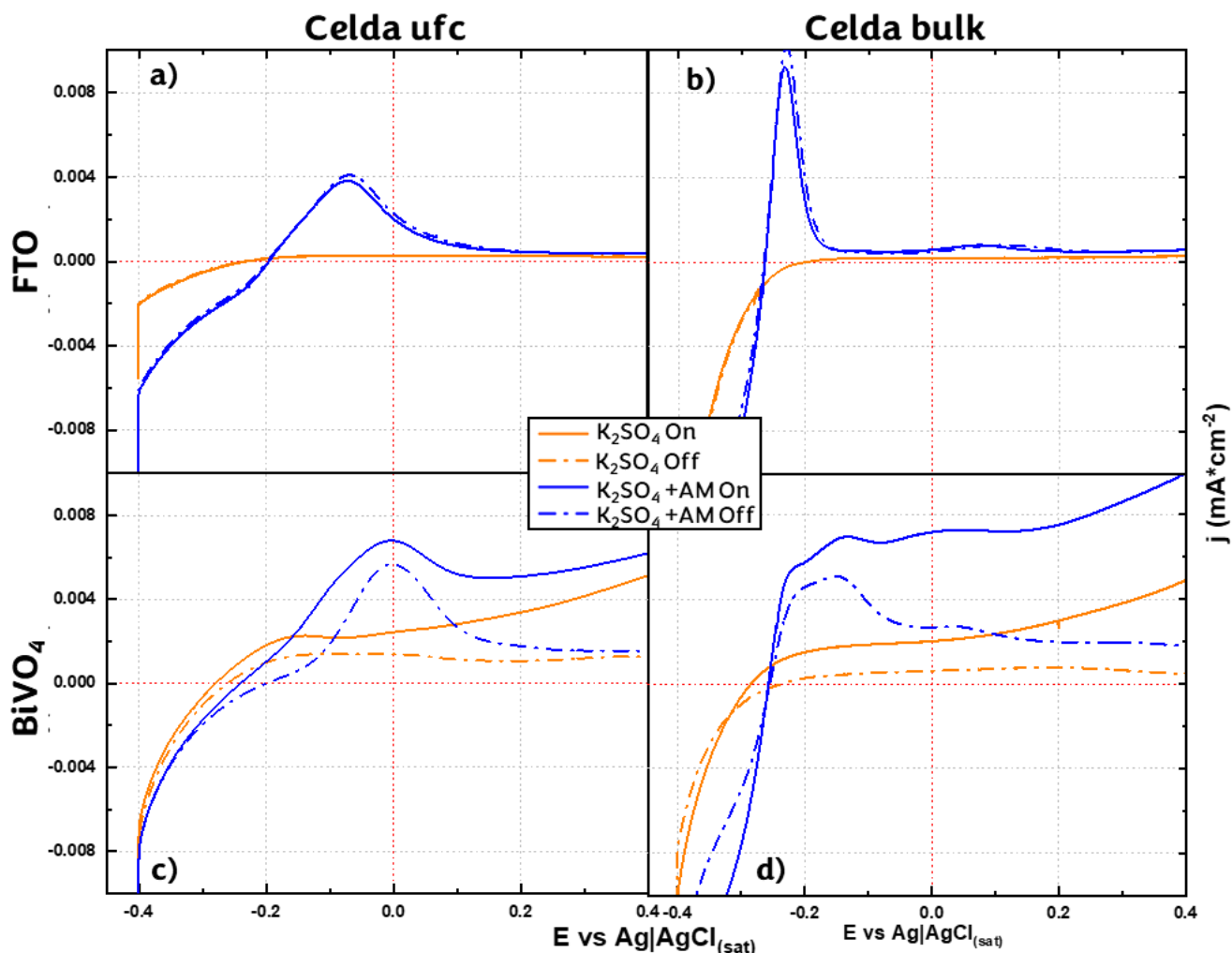


Fig. 45 Primera parte del DE 2⁵ en función de la respuesta obtenida por LSV. Condiciones: CE = FTO, $[\text{K}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ M}$, $[\text{AM}] = 5 \text{ ppm}$, $I_0 = 87.4 \text{ mW/cm}^2$.

WE en ambos sistemas, se observa el pico de oxidación de la molécula de AM, con un ligero corrimiento en su aparición hacia potenciales más negativos respecto a lo observado en la técnica de voltametría cíclica. Sin embargo y en concordancia a la CV, no hay un cambio en la respuesta de corriente con y sin iluminación, lo cual es esperado, debido a que el FTO no tiene respuesta a la luz.

Por otro lado, con el BiVO_4 como WE, el desarrollo de una fotocorriente (j_{ph}) es fácilmente observable. Sin embargo, el pico cercano a $-0.072 \text{ V vs Ag|AgCl(sat)}$, atribuido al AM, se desplaza a $-0.001 \text{ V vs Ag|AgCl(sat)}$. Esto puede explicarse debido al carácter semiconductor del BiVO_4 , además de la geometría de la celda. Bajo iluminación y en bulk (Fig. 45 d)), el pico del AM se deforma mostrando máximos locales en -0.22V , -0.136V , y $0.024\text{V vs Ag|AgCl(sat)}$. Estos máximos pueden estar relacionados a procesos subsecuentes de oxidación, que podrían ser sugerentes de una oxidación con diferentes productos, lo cual podría explicar la irreversibilidad discutida de la Figura 42.

Los resultados del diseño de experimentos demuestran que el BiVO_4 en ambos sistemas tienen una j_{ph} significativa, lo que confirma su actividad fotoelectrocatalítica independiente al sistema. En resumen, se confirma que los resultados de ufc son comparables con bulk.

CAPÍTULO 4. Evaluación del desempeño del BiVO₄ para la oxidación del AM por fotoelectrocatalisis.

4.1 Diseño factorial y consideraciones especiales

Para analizar el desempeño del BiVO₄ en aplicaciones de oxidación / degradación de compuestos orgánicos mediante fotoelectrocatalisis, se desarrolló un diseño factorial. Se seleccionó el colorante catiónico AM, perteneciente al grupo azoico, como molécula base debido a su amplio uso en diversos campos, como la industria, la medicina y la investigación (Zubrik et al., 2023).

En los procesos de fotoelectrocatalisis (PEC), están presentes, en mayor o menor medida, fenómenos de adsorción, electrólisis, fotocatalisis y fotólisis. Estas contribuciones pueden o no cambiar bajo diferentes condiciones de operación, por lo que es fundamental evaluarlas. Estudiar estas variables y condiciones permite identificar y definir las mejores condiciones para optimizar el proceso.

Se definieron tres factores de interés con dos niveles para cada uno: celda (bulk y μ fc), aplicación de potencial (sin y con potencial) e iluminación (sin y con luz). Se estudia la celda ya que el objetivo es evaluar cuan comparables es una respecto a otra, mientras que los otros dos factores (potencial e iluminación) son para estudiar las dos partes que conforman al proceso PEC por individual y en conjunto. Por esta razón, se obtuvo un diseño factorial 2³ (Tabla 12), resultando en un total de 8 experimentos.

Tabla 12 DE 2³ para degradar AM

Factor	Letra	Bajo	Alto
Celda	A	Bulk	μ fc
Potencial	B	Off	0.4V
Iluminación	C	Off	Vis

Para evaluar la contribución del proceso de fotólisis, es necesario realizar el experimento en ausencia del semiconductor (BiVO₄). Esto permite estudiar el efecto de la luz en la solución de trabajo, sin la intervención catalítica del material y así poder determinar que fracción de la degradación de la molécula se debe únicamente a la interacción directa de la radiación con el compuesto, y no al efecto catalítico del semiconductor.

En la Tabla 13 se muestran las 10 combinaciones entre factores y niveles, incluyendo los del proceso de fotólisis.

Tabla 13 Combinaciones para el 2³ para degradar AM

Exp	Celda	Potencial	Iluminación	Proceso
	A	B	C	
(1)	Bulk	-	-	Adsorción
a	ufc	-	-	
b	Bulk	0.4V	-	Electrólisis
ab	ufc	0.4V	-	
c	Bulk	-	UV-VIS	Fotocatálisis
ac	ufc	-	UV-VIS	
bc	Bulk	0.4V	UV-VIS	Fotoelectrocatalisis
abc	ufc	0.4V	UV-VIS	
d	Bulk	-	UV-VIS	Fotólisis
de	ufc	-	UV-VIS	

Para cada experimento se establecieron parámetros fijos de operación. Se utilizó una bomba peristáltica de alta precisión, marca AQUA EXCEL, modelo K02 y velocidad modulable, junto con *tubbing* grado alimenticio de 2 pulgadas. Una solución de 5ppm de AM y K₂SO₄ 0.5M. Como fuente de iluminación, se utilizó un simulador solar LED de la marca G2V Instruments, modelo PICO, con una potencia de irradiación de $I_0 = 87.4 \text{ mW/cm}^2$, una distribución espectral AM1.5G y una irradiancia equivalente a 1.1 soles. La distancia entre la fuente de luz led y la celda se definió en 6cm, manteniendo una altura fija para asegurar una irradiación directa hacia la ventana de cuarzo y el WE de BiVO₄ (Fig. 46).

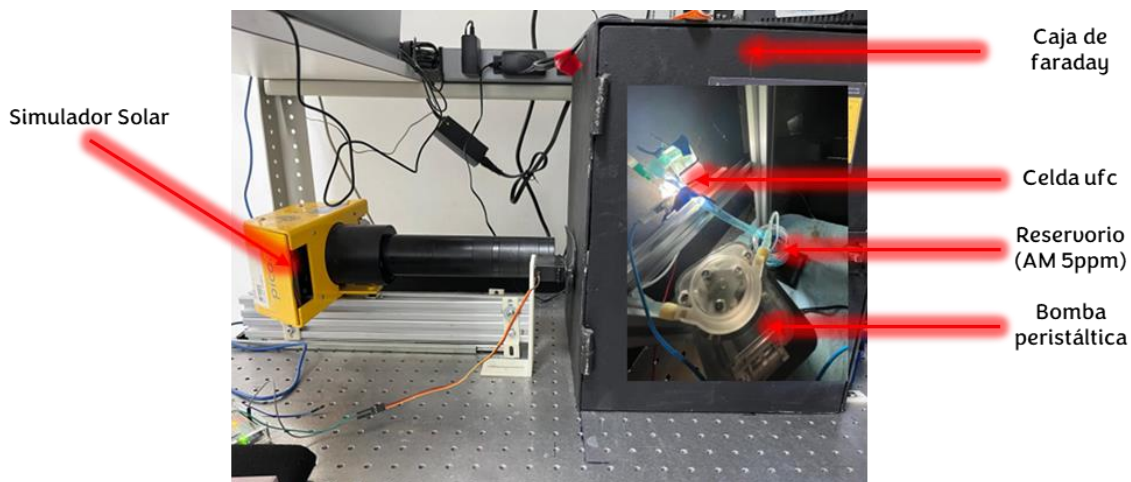


Fig. 46 Arreglo experimental para las pruebas de degradación de AM en sistema ufc

Todas las pruebas se realizaron a una velocidad de flujo de 10mL/min en recirculación constante por 3 horas, con una relación de volumen / área de 12.5mL:1cm². Se preparo una solución madre de 500mL, la cual se mantuvo en refrigeración y oscuridad constante. Después del proceso de PEC, la muestra resultante se almaceno en tubos Eppendorf para posteriores caracterizaciones fisicoquímicas que se discuten a continuación.

4.2 Metodología

4.2.1 Cromatografía (UPLC)

Se implementó una segunda técnica analítica como verificación de la degradación del colorante AM, utilizando cromatografía líquida de ultra resolución (UPLC). Esta selección se fundamentó en la necesidad de dar soporte a los resultados obtenidos mediante la medición de absorbancia UV-VIS. Aunque la medición de absorbancia proporciona un análisis rápido respecto a la concentración del colorante, UPLC permite una mayor precisión en la identificación de productos de degradación, así como en la cuantificación de los componentes analizados en la columna.

El análisis se realizó en un sistema UPLC utilizando un automuestreador de refrigeración, un gestor de disolventes cuaternario, un horno para una columna analítica, un detector PDA (*Photodiode Array Detector*) de la marca Waters®, Mildford, MA, EE.UU, como columna se usó una Waters UPLC BEH C18 (50 mm × 2,1 mm i.d., 1,7 μm) a 30 °C. Se utilizó agua (grado HPLC) con ácido fórmico al 0,1% como fase móvil A, y la fase móvil B fue acetonitrilo. El flujo de trabajo fue de 0,3 mL min⁻¹, con una proporción de fase móvil A:B de 78:22 v/v. El volumen de inyección fue de 10 μl, y el automuestreador se mantuvo a 15 °C.

En la detección de PDA, el sistema se empleó registrando un conjunto de longitudes de onda múltiples en el intervalo de 210-800 nm. Como patrón se utilizó azul de metileno (Sigma-Aldrich, St Louis, MO, EE.UU.). Todas las muestras y estándares se filtraron mediante una membrana de nailon de 0,2 μm. Las áreas de los picos se determinaron utilizando el software de cromatografía Empower3 (Waters®, Mildford, MA, EE.UU.).

En la Fig. 47 a), se muestra el cromatograma obtenido del estándar del colorante AM obtenido por UPLC-PDA, para el pico de máxima absorción de 665nm correspondiente al espectro de

absorbancia del colorante AM (Fig. 47 b)), el cual coincide con lo reportado por (Melgoza et al., 2009) .

El cromatograma presenta un único pico bien definido y simétrico, el cual aparece a un tiempo de elución de tres minutos. Este tiempo de retención es muy importante, ya que representa el tiempo específico en el cual el AM siempre se detectará en la columna de UPLC-PDA durante futuros análisis.

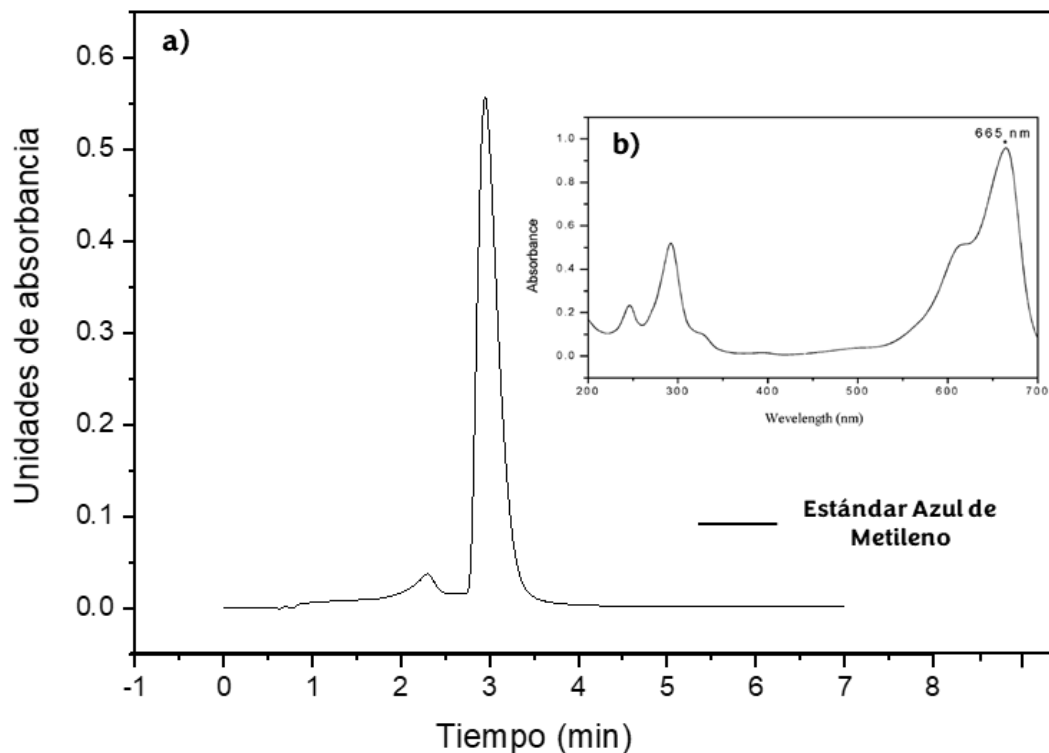


Fig. 47 a) Cromatograma del estándar del colorante AM por UPLC con detector PDA, columna C18 a 30°C y b) espectro de absorbancia UV-VIS tomado de (Melgoza et al., 2009)

Además, la repetibilidad en el tiempo de retención es un indicativo de que la metodología empleada es confiable para la identificación del colorante.

La simetría del pico y la ausencia de otros picos en el cromatograma demuestran que la separación fue exitosa y que la parametrización del método fue bien optimizada para analizar el AM. La robustez que tenga el método de análisis garantiza una identificación precisa del AM, así como una cuantificación más exacta de la concentración, lo cual es importante para evaluar la eficiencia de los procesos de degradación

Para poder llevar a cabo el análisis cuantitativo de la degradación del AM, fue necesario desarrollar una curva de calibración (Fig. 48 a). Para ello se prepararon ocho muestras, con concentración de 50ppm, 25ppm, 12.5ppm, 6.25ppm, 3.125ppm, 1.562ppm, 0.781ppm y 0.390ppm de AM (Fig. 48 b)), con la finalidad de tener un amplio rango de análisis y detección de muestras.

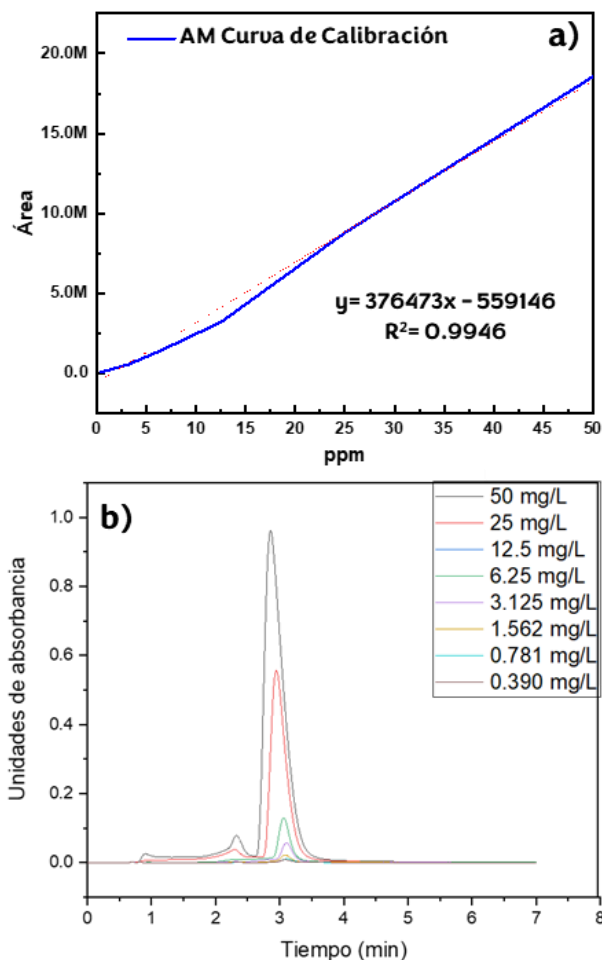


Fig. 48 a) Curva de calibración para AM en UPLC-PDA y b) cromatogramas de AM a diferentes concentraciones con detector PDA

La curva de calibración presenta en el eje “x” las diferentes concentraciones en ppm del AM, mientras que en el eje “y” se muestran los valores de área, los cuales corresponden al área bajo la curva de los picos obtenidos en el cromatograma (intensidad de la señal). Esta medida tiene relación directa con la concentración del analito (colorante) detectado a través del sistema.

La curva de calibración muestra un buen ajuste lineal, con un valor de R^2 de 0.994

4.2.1 DQO

La medición de la demanda química de oxígeno (DQO) se empleó como última técnica de verificación para la degradación del colorante, debido a que proporciona información directa sobre la cantidad de compuestos orgánicos restantes en la solución. Los valores obtenidos están en función de la cantidad de oxígeno necesario para oxidar completamente la materia orgánica, en este caso el AM, así como posibles productos intermedios formados durante el tratamiento. De esta manera, la DQO permite determinar si la oxidación del AM fue completa o si persistió materia orgánica que aún se podía oxidar.

Para realizar las mediciones de DQO, se utilizó el método de digestión en reactor. Se usaron viales reactivos de digestión COD de alto rango (20-1500 mg/L) de la marca HACH, así como un digestor HACH modelo DRB200 y un espectrofotómetro de la misma marca, modelo DR 6000.

En el procedimiento utilizado para el análisis de DQO, de acuerdo a la metodología establecida en el manual de uso de la marca HACH (USEPA, 1980), indica que para análisis se toman 2mL de la solución a analizar y se introducen en un vial de digestión (para el blanco se utiliza agua desionizada). Los viales se cierran y se agitan suavemente, luego se colocan en el reactor / digestor precalentado a 150°C durante dos horas.

Una vez transcurrido este tiempo, los viales se dejan enfriar hasta 120°C y se vuelven a agitar suavemente, para finalmente dejarlos enfriar a temperatura ambiente. Para el análisis de DQO, se selecciona en el espectrofotómetro una longitud de onda de 620 nm, compatible con los viales empleados. Antes de cada análisis, los viales deben ser limpiados superficialmente con un paño e isopropanol para eliminar posibles manchas en su exterior. Se comienza el procedimiento con el vial que contiene el blanco (agua desionizada), y posteriormente las demás muestras para determinar la concentración de DQO en mg/L.

4.3 Espectroscopía de absorción UV-VIS

La medición del espectro de absorción del colorante después del tratamiento fue seleccionada como primera técnica para verificar su degradación. Esta técnica permite evaluar la estabilidad del colorante, ya que, al monitorear los cambios en su espectro de absorción, se puede determinar la disminución en su concentración, proporcionando información cuantitativa de manera rápida y precisa. Además, es una técnica no destructiva, lo que permite recuperar las muestras para su análisis por otras técnicas, complementando así la información obtenida sin alterar el estudio.

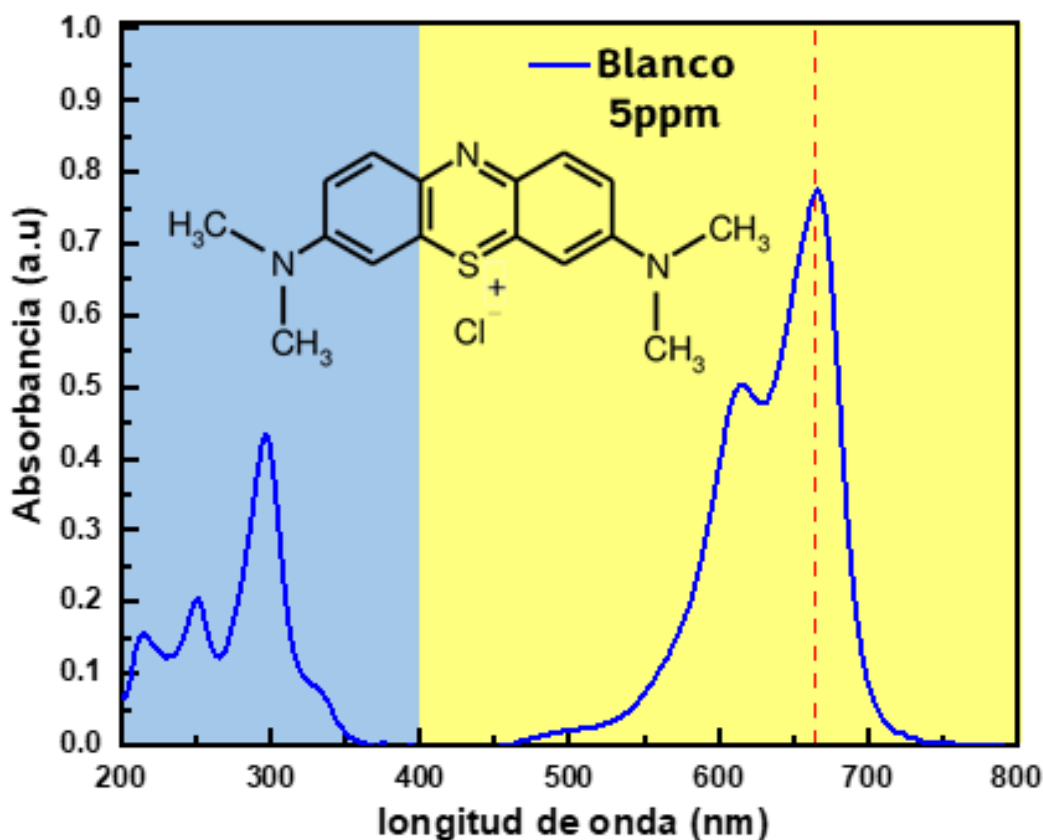


Fig. 49 Espectro de absorción de AM 5 ppm en agua a pH = 7.

Para dicha medición de la absorción, se utilizó el espectrofotómetro SEC2000-UV/Vis de la marca ALS, el software VisualSpectra 2.1 Sr., y una cubeta estándar de cuarzo para medir líquidos.

El espectrofotómetro utilizado cubre un rango de medición desde el espectro ultravioleta (200 a 400 nm) hasta el espectro visible y parte del infrarrojo (400 a 800 nm). El espectro de absorción

característico de la molécula de AM abarca los rangos UV - VIS, con un pico de máxima absorción localizado entre 660 a 670nm.

En la Fig. 49 se presenta el espectro obtenido del denominado “Blanco” del colorante AM sin ningún tratamiento a la concentración inicial de 5ppm. En el espectro visible hay dos picos de absorción. El pico de mayor absorbancia localizado a 665.33 nm corresponde al grupo heterocíclico del cromóforo de la estructura del AM, con una transición electrónica $n-\pi^*$ con transferencia de carga. El segundo pico ubicado a 614.86 nm es menos intenso que el primero y está relacionada a interacciones entre los grupos aminos terminales ($-\text{NH}_2$) del AM y el sistema central con una transición electrónica $n-\pi^*$ (Hemdan, 2023).

En la región del espectro ultravioleta aparecen dos picos a 250nm y 296 nm, los cuales están asociados a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ de los anillos de bencénicos sustituidos dentro de la estructura del colorante (Idrees Khan, 2022; Mondal et al., 2017). Para cuantificar la degradación del colorante después del tratamiento, se consideró como concentración inicial C_i , la absorbancia obtenida (0.773 u.a.) a la longitud de onda del pico de máxima absorción 665.33 nm.

En la Fig. 50 los incisos a) al e), se muestran los espectros de absorbancia obtenidos del diseño factorial 2^3 , organizados según el proceso a analizar, en los sistemas bulk y ufc, incluyendo el respectivo blanco. En cada respuesta obtenida, se observa una disminución en el valor de absorbancia, la cual varía dependiendo de las condiciones de operación. En la Tabla 14 se presenta el porcentaje de degradación obtenido en cada caso.

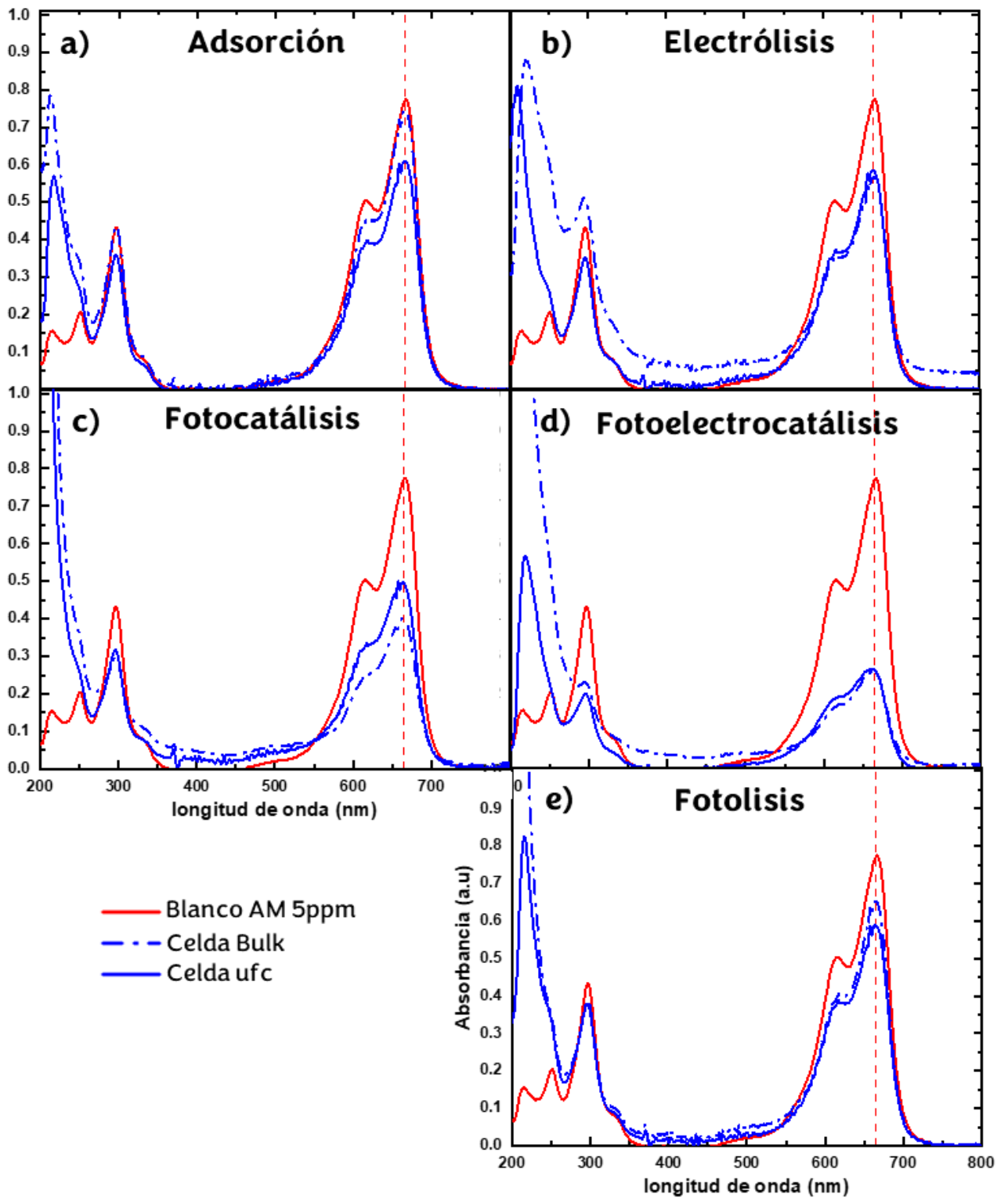


Fig. 50 Espectros de absorción del diseño factorial 2^3 a) Adsorción, b) Electrólisis, c) Fotocatálisis, d) Fotoelectrocatalisis y e) Fotolisis con AM

Tabla 14 Porcentaje de degradación del AM en base a espectrofotometría UV-VIS

Proceso	Celda	% Deg
Adsorción	Bulk	3%
	ufc	21%
Electrólisis	Bulk	27%
	ufc	24%
Fotocatálisis	Bulk	48%
	ufc	36%
Fotoelectrocatalisis	Bulk	67%
	ufc	66%
Fotólisis	Bulk	16%
	ufc	24%

Un análisis de los datos presentados en la tabla muestra que el proceso de fotoelectrocatalisis es el proceso más eficiente en la degradación del AM, tanto en la celda bulk como en celda ufc. Por otro lado, el proceso de fotocatalisis ocupa el segundo puesto en términos de rendimiento. La diferencia de eficiencia de la fotocatalisis 48% y 36% en la celda bulk y ufc, respectivamente, indica que la configuración de la celda tiene una contribución importante en la eficiencia del proceso. Para el proceso de electrolisis, los resultados son similares en ambas celdas, lo que sugiere que este proceso no es sensible a la configuración de celda utilizada. Estos resultados obtenidos difieren de los reportados por diferentes autores (Tabla 3) probablemente por las condiciones de operación utilizadas (potencia de irradiación, espectro de la lampara, etc.) lo cual hace que los resultados obtenidos no puedan ser estrictamente comparables con los obtenidos por otros autores.

Finalmente, los procesos de absorción y fotólisis son los menos eficientes, sin embargo, los datos son claros indicativos de que influyen en la respuesta de los otros procesos de degradación, lo que indica que deben ser considerados en el diseño experimental y en la interpretación misma de los resultados. La interacción y entendimiento de estos procesos en conjunto podrían ayudar a optimizar el rendimiento global del sistema de tratamiento.

Por esta razón, el análisis de varianza o ANOVA de los resultados se llevó a cabo. En la Tabla 15, se muestra el análisis estadístico.

Tabla 15 Análisis de varianza del DE 2³ degradación AM

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	G. L.	Cuadrado Medio	F ₀	VALOR P	
A	1.00	1	1.00	0.004	0.956	Acepta
B	1444.00	1	1444.00	5.641	0.141	Acepta
C	5041.00	1	5041.00	19.691	0.047	Rechaza
AB	25.00	1	25.00	0.098	0.784	Acepta
AC	196.00	1	196.00	0.766	0.474	Acepta
BC	121.00	1	121.00	0.473	0.563	Acepta
ABC	256.00	1	256.00	1.000	0.423	Acepta
SCE	-3542.000	2	-1771.00			
TOTAL	3542.000	7				

El análisis de resultados del ANOVA respecto al diseño factorial 2³ indica que el factor C (iluminación) es el único con un efecto significativo sobre la respuesta de degradación del colorante, debido a que el Valor P (el cual indica el nivel de significancia asociado a la prueba estadística) es de 0.047, siendo menor al nivel de significancia estándar de 0.05. Los factores A y B (celda y potencial) no tienen un efecto sobre la respuesta, así como sus interacciones tampoco la tienen.

Mientras que el análisis estadístico mediante ANOVA indica que la iluminación es el único factor que impacta significativamente sobre la respuesta de degradación, es importante considerar y contrastar los resultados previos (Tabla 14). Está claro que la iluminación (fotólisis), por sí sola no tuvo los mejores resultados en términos de eficiencia de degradación. Sin embargo, los procesos en conjunto de luz y potencial (fotoelectrocátalisis) mostraron ser los más efectivos. Esto indica que la interacción entre estos factores es fundamental para optimizar la eficiencia del proceso.

Con lo anterior, se demuestra que el proceso de fotoelectrocátalisis presentó los mejores resultados en función de la respuesta del espectro de absorción. Sin embargo, el valor máximo de eficiencia alcanzado fue del 66%, lo cual podría estar relacionado con lo previamente observado en la sección 3.4, donde se comparó la celda ufc y la celda bulk, en la parte de

resultados de la técnica de voltamperometría cíclica (CV). En esta sección se evidenció la presencia de una reacción redox cuasi-reversible de la molécula de AM.

En la Tabla 11 se presentaron los resultados correspondientes a los valores de carga de los picos anódicos y catódicos de los diferentes voltamperogramas obtenidos. Con un enfoque sobre los valores obtenidos en la celda ufc utilizando BiVO_4 en condiciones de iluminación, el pico de reducción representa el 30.5% del valor total de la carga, mientras que el 69.5% restante corresponde al pico de oxidación.

Estos valores sugieren que muy probablemente la configuración, el diseño de celda, el electrodo de trabajo y la molécula de estudio, han tomado lugar tanto la reacción de oxidación la cual se buscaba realizar desde un inicio, así como la reacción de reducción. Dichas reacciones, limitan la eficiencia de degradación, ya que se trata de un sistema cuasi reversible, donde aproximadamente el 30% de lo que se oxida del AM, se reduce a la forma leuco del AM.

Este análisis se sustenta en lo reportado por (Wales et al., 2010) (Fig. 51) quien obtuvo el espectro de absorbancia UV-VIS de la forma reducida del AM. Sus resultados presentan similitudes con los resultados obtenidos en este documento. El cambio entre el AM y su forma leuco (LAM) se observa en la región ultravioleta, evidenciando un cambio en la intensidad de los picos.

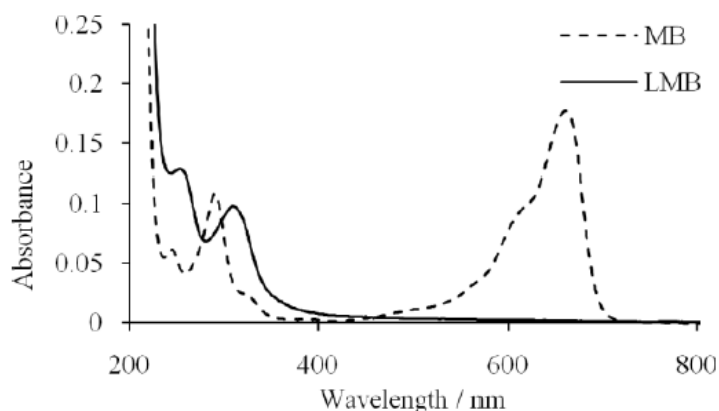


Fig. 51 Espectro de absorbancia del MB y LMB en agua a pH.. Imagen tomada de (Wales et al., 2010)

Analizando la Fig. 50 b) entre el blanco de AM antes del tratamiento y después del tratamiento, se presentaron desplazamientos batocrómicos en los diferentes picos de absorción presentados. El pico de mayor intensidad del AM a 665.3nm tuvo un desplazamiento a 662.6nm y

corresponde al cromóforo que se encuentra reducido parcialmente en la molécula LAM, mientras que, en la región ultravioleta, el pico del AM que se presentó a 297.5nm se desplazó a 294.6nm en LAM asociado al nitrógeno reducido (-NH-), mientras que el segundo pico del AM ubicado a 250nm se desplazó a 218.1nm que se asocia a los anillos aromáticos de la molécula LAM, siendo además el pico de mayor intensidad para la forma leuco del AM.

4.4 UPLC

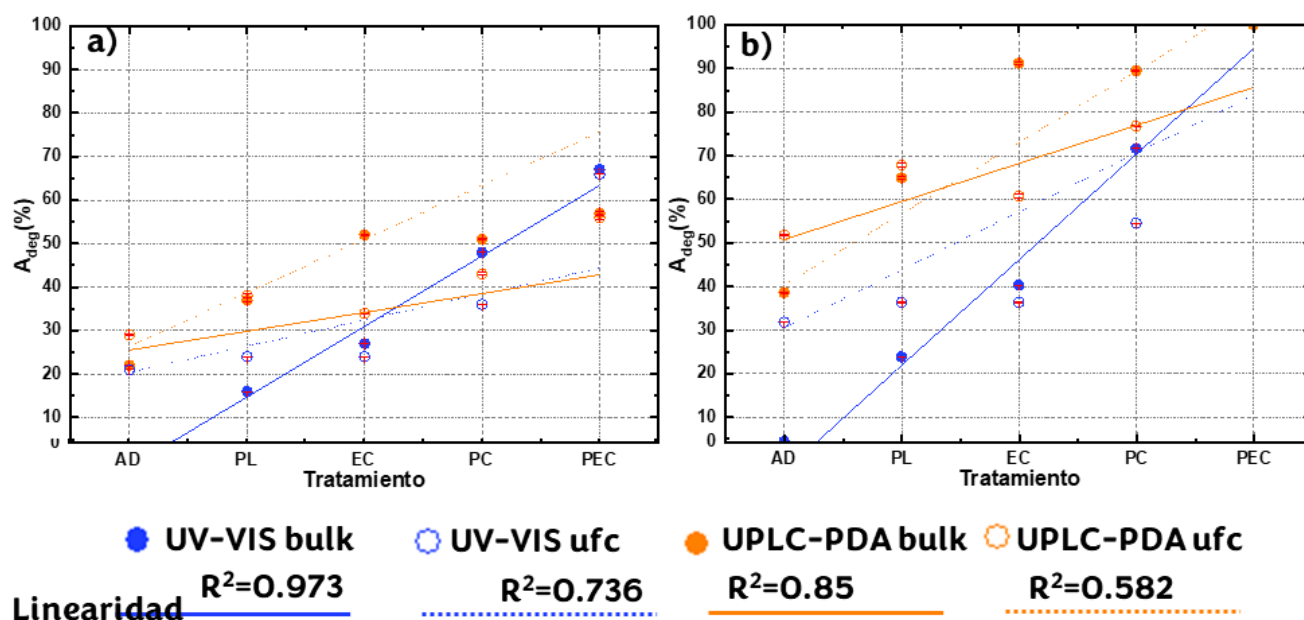
Una vez definido el método de análisis de la molécula de AM con su respectiva curva de calibración, se pueden realizar los análisis por UPLC-PDA de las muestras resultantes del diseño factorial 2³, donde se analizaron 5 procesos diferentes. En la Tabla 16, se presentan los resultados de la degradación del AM, medidos mediante UPLC-PDA.

Tabla 16 Porcentaje de degradación del AM en base a UPLC-PDA

Proceso	Celda	Deg (ppm)	% Deg
Adsorción	Bulk	3.88	22%
	ufc	3.56	29%
Electrólisis	Bulk	2.38	52%
	ufc	3.28	34%
Fotocatálisis	Bulk	2.46	51%
	ufc	2.85	43%
Fotoelectrocatalisis	Bulk	2.16	57%
	ufc	2.20	56%
Fotólisis	Bulk	3.15	37%
	ufc	3.08	38%

El proceso de fotoelectrocatalisis demostró ser el más efectivo para la degradación del AM, alcanzando eficiencias del 57% para la celda bulk y 56% para la celda ufc. Estos porcentajes de degradación confirman que la sinergia entre la luz y el potencial eléctrico optimiza significativamente la degradación, en comparación con los procesos que solo utilizan una de estas variables o ninguna de ellas. En comparación, los procesos de electrólisis y fotocatalisis también presentan eficiencias por arriba del 50%, pero solo en la configuración con la celda bulk, lo cual indicaría en un principio que la configuración de la celda tiene un efecto directo sobre la respuesta. Por otro lado, los procesos de adsorción y fotólisis presentan valores de degradación muy similares entre ambas celdas, sugiriendo que su eficiencia no tiene dependencia con el tipo de celda, y más con el propio mecanismo del proceso.

Existe una discrepancia evidente entre los valores obtenidos para las celdas bulk y ufc en los procesos de electrólisis y fotocatalisis. Considerando que las pruebas se realizaron por duplicado, se puede observar en la Fig. 52 a) existe una tendencia general para los tratamientos microfluídicos vs bulk. En las pruebas microfluídicas los procesos adsortivos juegan un papel importante (20-30%), donde tanto procesos electroquímicos (EQ), fotocatalíticos (PC) o fotólisis (PL), son diferencialmente distinguibles entre sí, así como el mejor tratamiento que corresponde a la fotoelectrocatalisis. Lo anterior es destacable considerando el contraste con respecto a los tratamientos hechos en celda bulk en donde, aunque la tendencia es clara desde las mediciones de absorbancia UV-VIS, el análisis por UPLC-PDA no ofrece un elemento de distinción significativa entre los procesos de EQ y PC. Para desarrollar más esta idea, se normalizaron los datos con respecto a la máxima degradación y que se presentan en la Fig. 52 b). En dicha figura es aún más clara la tendencia de degradación y la diferencia entre los tratamientos, donde la variabilidad observada se debe a la discrepancia de los métodos, ya que no hay una tendencia generalizada, indicando que UPLC-PDA no es capaz de distinguir la forma reducida del AM, lo que provoca que la lectura de datos genere falsos positivos.



Tomando como base la hipótesis de este trabajo, estos resultados demuestran que el uso de la plataforma microfluídica diseñada permite distinguir con precisión el impacto de las variables en independencia de la técnica analítica utilizada para la evaluación de la solución trabajo.

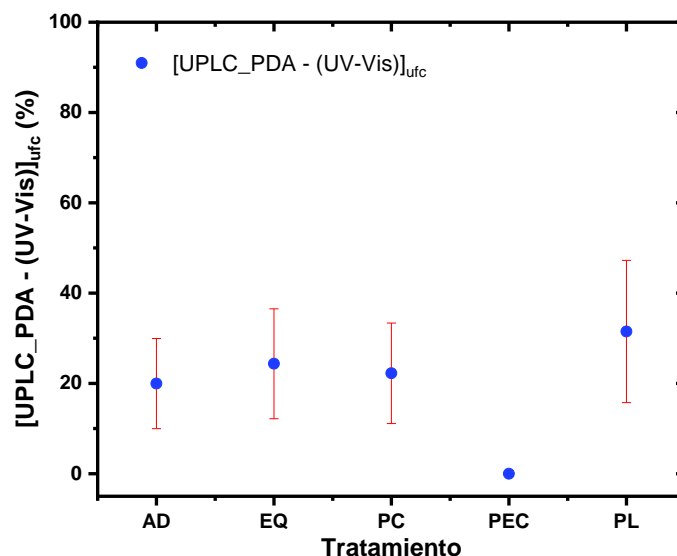


Fig. 53 Comparación entre resultados por UV-VIS y UPLC-PDA

Sin embargo, existe una diferencia de entre un 20% y 30% en los resultados obtenidos por cada técnica y que se muestran en la Fig. 53. Esta discrepancia en los resultados llevó a la realización de análisis adicionales usando el equipo de UPLC, pero con el detector QDa (*Quadrupole Detector*) para masas (Fig. 54), con el objetivo de elucidar si había o no la presencia de posibles subproductos de degradación que no fueron detectados o correctamente cuantificados por el detector de PDA de UPLC.

El detector de masas QDa es un detector de masas cuadrupolar simple, que está equipado con una interfaz de ionización por *electrospray* (ESI). Para el análisis, el detector QDa funcionó en modo de ion positivo por *electrospray* y el voltaje del cono se fijó en 15 V. La temperatura de desolvatación se fijó en 600 °C. Se utilizó el modo de barrido de espectrometría de masas (EM) para un espectro de masas completo entre m/z 100 y 400, SIR $[M^+H]^+ = 284 m/z$ y $[M^+H]^+ = 270 m/z$, adquirido con una frecuencia de muestreo de 5 puntos/s.

Este detector de masas permitió tener una identificación más precisa sobre los productos de degradación obtenidos del AM, gracias a su capacidad de detectar pequeñas variaciones en los pesos moleculares de los compuestos. Es una herramienta importante, ya que los resultados obtenidos por este detector reflejan de manera directa si efectivamente hay un proceso de degradación / oxidación de la molécula AM, y no solo su reducción en términos de absorbancia o concentración aparente por PDA.

El detector de masas identificó la presencia de dos moléculas con relación m/z (masa/carga) muy parecidos entre sí en las soluciones post tratamiento. El pico en el cromatograma con un tiempo de elución de 3.2min de la Fig. 54 a.1 corresponde a la molécula de AM (284 m/z) del espectro de masas de la Fig. 54 a.2. Por otro lado, el pico en el cromatograma con un tiempo de elución de 2.4min de la Fig. 54 b.1 corresponde a la forma reducida Leuco (LAM) con un valor de 270 m/z del espectro de masas de la Fig. 54 b.2. Dichos espectros de masas corresponden con la base de datos de MassBank para el “Methylene blue; LC-ESI-IT; MS2; m/z: 284 y 270; [M+H]⁺”

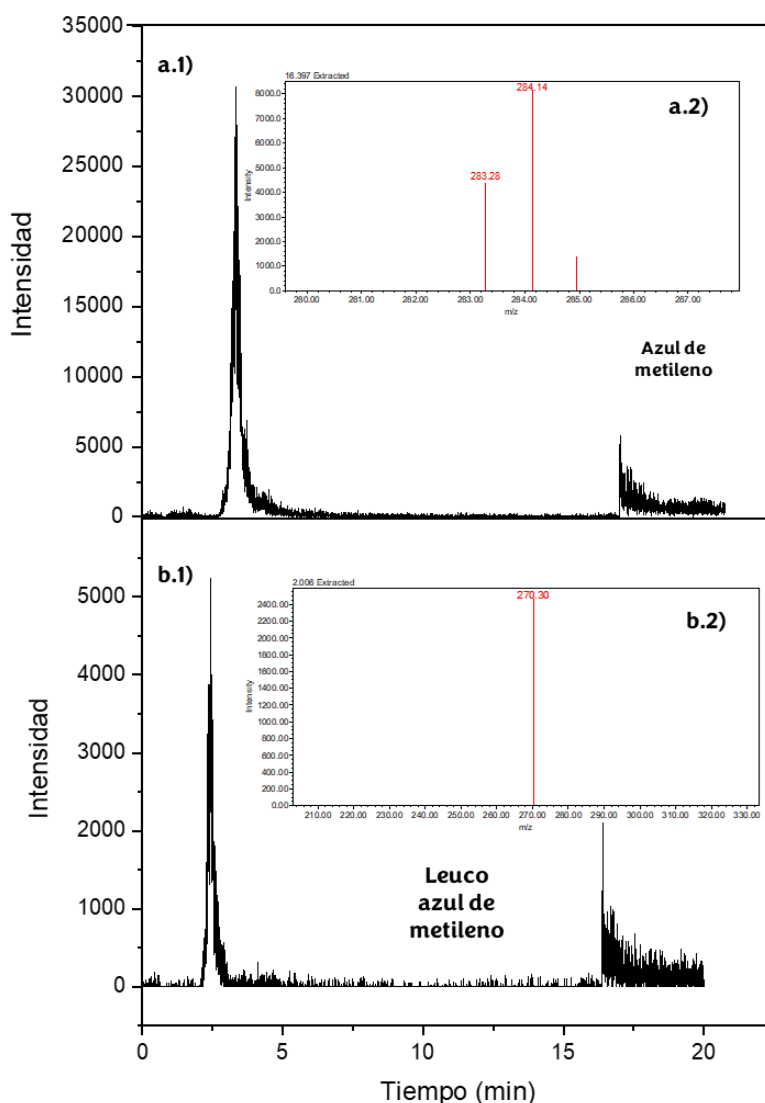


Fig. 54 Cromatogramas con detector de masas QDA en UPLC a) AM y b) LAM

Dicha información, indica que la coexistencia del AM y su forma reducida LAM en la misma solución tiene impacto en los resultados obtenidos por UPLC con el detector PDA, ya que las moléculas presentan diferencias en su estructura y polaridad, afectando los tiempos de retención en la columna cromatográfica y generando posiblemente solapamientos en los picos de la señal detectada.

Esta señal, podría no reflejar la concentración real del AM debido a la incapacidad del método de diferenciar y cuantificar adecuadamente la especie LAM, comprometiendo la respuesta cromatográfica al no poder determinar con exactitud si la señal proviene del AM o de su forma reducida LAM.

Sin embargo, a pesar de esta limitación, UPLC-PDA demostró que sí se lleva a cabo el proceso de oxidación del AM, confirmando la efectividad del proceso para ambos tipos de celdas empleadas, en los diferentes procesos analizados en el diseño factorial.

4.5 Demanda química de oxígeno (DQO)

Analizando los valores de DQO presentados en la Tabla 17, se presentan los resultados obtenidos por el método de DQO. El aumento en los valores de DQO posterior al tratamiento en el proceso PEC y EC no fue el esperado, ya que lo esperado era que los datos fueran menores a 79 mg/L, indicando la mineralización de la molécula AM.

Tabla 17 Mediciones del AM en base a DQO

Material	Azul de metileno		
	Proceso	DQO mg/l	
		Equipo 1	Equipo 2
BiVO ₄	Inicial 5ppm	79	78
	Fotocatalálisis	138	118
	Electrólisis	128	138
	Adsorción	41	40
	Fotocatalálisis	76	74
-	Fotólisis	41	40

Este aumento en la demanda química de oxígeno podría estar relacionada con la formación de productos intermedios que son más resistentes a una oxidación química completa (Thanavel et al., 2020). Los tres procesos restantes (adsorción, fotocatalálisis y fotólisis) si mostraron una tendencia de disminución en el valor inicial del DQO, lo cual sugiere que, los mecanismos de

reacción probablemente lograron descomponer la molécula de AM en moléculas de menor tamaño o adsorberla en la superficie del material. Como resultado, se tiene la formación de productos menos reactivos, reduciendo así la carga del contaminante en la solución y evidenciando la efectividad de los procesos.

Es importante mencionar que el valor obtenido de DQO para el colorante AM en su concentración inicial de 5ppm no coinciden con los valores reportados por (Kalaycıoğlu et al., 2023) para la misma molécula de AM, quienes emplearon un reactor de DQO modelo COD-439 de la marca MAC, usando el método ISO 6060 para antes y después del tratamiento por fotocátalisis. Esta discrepancia de datos puede estar sujeta a varias razones, una de ellas es que en este trabajo se utilizó el método 8000 de la USEPA, lo cual pudo generar la variación en los valores en comparación con el método ISO 6060, mientras que otra razón podrían ser los viales empleados en este trabajo, ya que las mediciones de DQO se realizaron en dos espectrofotómetros de la misma marca y modelo, los cuales cuantificaron valores similares entre sí (Tabla 17). Por esta razón, se puede especular que la variación observada en los datos puede provenir tanto del método empleado, así como de los viales utilizados.

4.6 Discusión

Los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones de voltametría cíclica en ambas celdas y en presencia del colorante AM revelaron la presencia de la reacción redox de esta, demostrando la facilidad que tiene la molécula de AM de oxidarse y reducirse en los sistemas. Estos datos presentaron un primer indicio de que la molécula podría ser reducida con relativa facilidad, lo cual podría influir en la respuesta de los posteriores tratamientos de fotoelectrocátalisis y demás. Sin embargo, la elección del valor de potencial aplicado de 0.4V vs Ref, se hubiera esperado promoviera más la reacción de oxidación. Esto pudo haber ocurrido por una posible reducción del AM sobre el contraelectrodo, flujo abajo del electrodo de trabajo.

Lo antes descrito se confirmó a través de los resultados obtenidos por la técnica de espectroscopia UV-VIS, donde en la respuesta de absorbancia se cuantificó una disminución en el pico de máxima absorción en el espectro del AM después de cada tratamiento, confirmando la decoloración de esta molécula hasta este punto. Sin embargo, en estos mismos espectros se observó el aumento y solapamiento de picos en la región ultravioleta. De acuerdo con la bibliografía estos cambios en el espectro son característicos de la aparición de la especie LAM,

la forma reducida de la molécula original. Esta primera técnica demostró que no solo se produjo la reacción de oxidación, sino que también se realizó la reducción parcial del compuesto, indicando que el proceso de fotoelectrocatalisis en este arreglo experimental hizo más complejo el mecanismo de degradación.

Los resultados obtenidos mediante UPLC-PDA, mostraron una discrepancia en los datos obtenidos respecto a la cuantificación presente en cada una de las muestras obtenidas post tratamiento de la molécula AM. Mientras que el detector QDa clarificó que esta discrepancia se debe a que efectivamente en todas las muestras se encontraba la molécula de AM y LAM validando así las observaciones previamente descritas en absorbancia y CV. Estas 2 moléculas posiblemente tuvieron una señal solapada a través del detector de PDA.

En conjunto todos los resultados por las diferentes técnicas analizadas indican que, a pesar de aplicar un potencial orientado a favorecer la oxidación, el proceso de reducción también tuvo lugar, indicando que el sistema no logra una oxidación completa y que la reacción redox se está produciendo simultáneamente.

A pesar de que se llevó a cabo una oxidación parcial de la molécula de AM, se llega a la conclusión de que la configuración operativa utilizando como material BiVO_4 en conjunto con la molécula sonda AM, no fue la más adecuada para lograr una mineralización completa del compuesto.

Aun cuando existe literatura donde se reporta el uso de BiVO_4 y TiO_2 para degradar colorantes como el AM y NM por procesos de PC y PEC, los resultados de este trabajo no pueden ser comparados en su totalidad, ya que las condiciones de operación y equipos utilizados difieren de los usados en este trabajo. Un ejemplo es (Srinivasan et al., 2022) quien reportó eficiencias de degradación de hasta el 95% en un tiempo de 2 horas con BiVO_4 . Sin embargo, ellos usaron una lampara halógena de 500 W (equivalente a 5 soles) donde además una lampara de halógeno abarca parte del espectro infrarrojo lo que incrementa la temperatura del experimento. Esto implica una posible aceleración en la reacción, a su vez de que el material fue puesto en suspensión y agitación a lo largo del experimento. Todas estas condiciones descritas son parámetros de operación diferente a las usadas en este trabajo, donde se usó un simulador solar con una intensidad de irradiación y espectro diferentes, descartando incremento de temperatura al experimento, además de que el material fue puesto en una superficie fija (película)

provocando una exposición de áreas diferente. Sin embargo, los resultados de este trabajo cumplen con la hipótesis planteada, permitiendo distinguir tendencias y aportaciones individuales de los factores que influyen en las degradaciones de los contaminantes.

Estos resultados motivaron a la realización de pruebas adicionales utilizando TiO_2 y naranja de metilo (NM) como alternativas para estudiar la efectividad de la técnica PEC y adsorción.

Se decidió emplear TiO_2 modelo P25 de la marca Degussa como material complementario en este estudio, en base a su bien documentada capacidad para la degradación de colorantes de manera eficiente. Por otro lado, se cambió la molécula orgánica a degradar, siendo naranja de metilo (NM) debido a su uso en diversos campos de aplicación, a su fácil acceso y también por formar parte de la clasificación de colorantes azo. Su caracterización fotoelectroquímica se presenta en la sección de Anexos.

Para este estudio complementario, únicamente se evaluaron los procesos de fotoelectrocatalisis (PEC) y adsorción. Se optó por PEC debido a que es la técnica con mayor porcentaje de degradación alcanzado para la molécula inicial de estudio de AM. Por otro lado, se optó por el proceso de adsorción, para determinar si el BiVO_4 tenía la misma afinidad de adsorción con el NM, similar al observado con el AM,

Las pruebas se realizaron a las mismas condiciones de operación empleadas para los experimentos de AM, para así mantener la comparabilidad entre resultados. Se utilizó el colorante NM a 5ppm en una solución de K_2SO_4 0.5M como electrolito soporte, manteniendo la relación de volumen área de 12.5mL:1 cm^2 . Se mantuvo una distancia fija entre la celda y el simulador solar LED de 6cm para el caso de las pruebas PEC, así como un contraelectrodo de grafito y un electrodo de referencia de $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{sat})}$, con un tiempo de duración de 3 horas para cada prueba.

Las muestras resultantes posteriores al tratamiento se midieron inicialmente por las técnicas de espectroscopia UV-VIS (Fig. 55). En la Fig. 55 a, se presentan los espectros obtenidos para la técnica de fotoelectrocatalisis y adsorción utilizando como fotoelectrocatalizador el TiO_2 . El TiO_2 no mostró una respuesta significativa en el proceso de adsorción, mientras que en el proceso de fotoelectrocatalisis (PEC) tampoco alcanzó una alta eficiencia de degradación (6.87%). Este resultado era esperado, ya que potencial aplicado fue de 0.4V vs Ref, donde

además se aplicó irradiación UV + Vis, sabiendo que el material es activo solamente en UV. Por otro lado, en la Fig. 55 b), se observa que el BiVO_4 volvió a presentar una afinidad de adsorción hacia el NM, mostrando notablemente una mayor eficiencia de degradación para el proceso PEC, de hasta un 36%, aproximadamente.

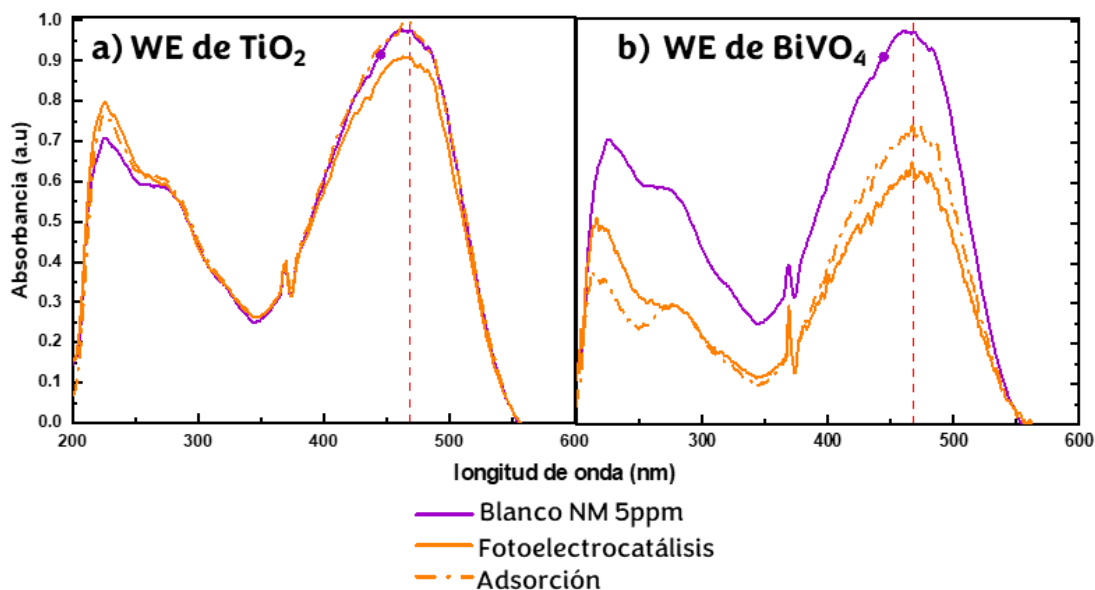


Fig. 55 Espectros de absorbancia con NM usando WE de a) TiO_2 y b) BiVO_4

En los espectros de absorbancia presentados, se observa una disminución en el pico de máxima absorbancia a 468nm, indicando una posible degradación, en el rango UV de 200 a 400nm, se destaca una reducción del pico a 278nm, mientras que el pico ubicado a 220 nm experimentó un incremento. Esto cambios sugieren que los procesos aplicados, generaron un cambio en la estructura resultante después de los tratamientos.

Los resultados confirman que las condiciones de operación, los materiales y el contaminante empleado influyen de manera significativa en la eficiencia de degradación. En este caso, el BiVO_4 se confirma como el material más efectivo para la degradación del naranja de metilo bajo las condiciones evaluadas.

CAPÍTULO 5. Conclusiones

5.1 Conclusiones

El material principal de estudio (BiVO_4) demostró tener un importante desempeño en las caracterizaciones fotoelectroquímicas, evidenciando su alta estabilidad en el medio de estudio (K_2SO_4 0.5M) y bajo las condiciones aplicadas, tanto en presencia de luz, como en los potenciales evaluados. Esta estabilidad está relacionada con su estructura monoclinica, la cual ha sido previamente reportada en la literatura por su efectividad en la degradación de compuestos orgánicos, como son los colorantes.

Respecto a la celda ufc desarrollada, cumplió con las expectativas planteadas en la hipótesis inicial de este proyecto de tesis, ya que en un primer análisis el ANOVA demostró que de los 3 factores implicados en el análisis: celda (bulk y ufc), potencial aplicado (0.4V vs Ref y OCP) e iluminación (con y sin), la celda no tiene un efecto significativo sobre la respuesta. Sin embargo, análisis posteriores permitieron validar la viabilidad del uso este sistema microfluídico para usarse como una alternativa eficaz en procesos de fotoelectrocatalisis ya que los resultados obtenidos en ufc fueron consistentes y repetibles en independencia de la técnica analítica usada para las soluciones trabajo resultantes de los tratamientos. Esto resulta dado que la celda ufc presenta ventajas importantes en términos de reproducibilidad, debido a que sus componentes se encuentran fijos y bien posicionados, lo que reduce significativamente la variabilidad experimental, validando así el enfoque ufc.

Es importante señalar, que la elección del AM como molécula modelo para evaluar la eficiencia de los procesos fotoelectrocatalíticos (PEC) no fue la más adecuada. Esto se debe a que el AM es una molécula cuasi-reversible y tanto su forma reducida como oxidada se producen en dicho proceso así disminuyendo la eficiencia del proceso.

A pesar de estos obstáculos, los resultados obtenidos son consistentes con la hipótesis planteada en este trabajo de tesis, al demostrar que la plataforma microfluídica permite evaluar con precisión la influencia de los diferentes factores evaluados en los tratamientos. Además, se confirma que el sistema ufc aporta beneficios adicionales en términos de reducción de recursos y generación de residuos.

En conclusión, este proyecto establece una base sólida para futuras investigaciones respecto al uso de sistemas ufc para estudiar procesos fotoelectrocatalíticos, posibilitando no solo la optimización de los procesos usando diferentes materiales y compuestos, si no también permitiendo identificar las condiciones específicas de operación necesarias para la degradación óptima de contaminantes y así poder proponer parámetros aplicables a una mayor escala al poderse enfocar en analizar y determinar los factores que tienen un efecto significativo y en qué medida sobre los procesos PEC.

5.2 Perspectivas

Los resultados de degradación del AM indicaron que, bajo las condiciones evaluadas, el BiVO_4 en conjunto con las celdas, no lograron demostrar la eficiencia de degradación reportada en estudios previos como el de (Srinivasan et al., 2022). Esto sugiere que los parámetros aplicados no fueron los más adecuados, dando pauta a que en un futuro se puedan ajustar para optimizar el rendimiento. Además, se pueden evaluar nuevos parámetros que posiblemente produzcan una mejora en los resultados de degradación, como podrían ser: un incremento de la I_0 equiparando valores parecidos a los usados por (Srinivasan et al., 2022), usar una lámpara con un espectro de irradiación diferente, modular las intensidades a diferentes longitudes de onda del simulador solar, reducir la distancia entre el SS y la celda ufc, aumentar los tiempos de residencia al modular la velocidad de flujo del sistema, aumentar el área expuesta del material, disminuir la altura del canal de la celda ufc, etc.

Para la parte de caracterización por DQO, los resultados obtenidos en este trabajo dejan en claro que se pueden realizar más pruebas en las que se pueda esclarecer cual es el motivo de discrepancia de resultados respecto a otros trabajos.

Por otra parte, la compatibilidad y reproducibilidad de los resultados entre la celda bulk y la ufc, abre la ventana para que, en un futuro, se puedan ampliar los estudios para minimizar aún más el uso de recursos y mejorar la eficiencia de los procesos fotoelectrocatalíticos a través de su estudio en estas plataformas, pudiéndose utilizar cualquier otro tipo de material semiconductor en función de degradación de cualquier molécula orgánica de interés.

CAPÍTULO 6. Anexos

6.1 Voltamperogramas cíclicos evaluando BiVO_4 en K_2SO_4 y NM

A continuación, se presentan los voltamperogramas cíclicos evaluando una película de BiVO_4 en K_2SO_4 0.5M y naranja de metilo 5ppm, en una ventana de potencial de -0.4V a 0.4V vs $\text{Ag|AgCl}_{(\text{sat})}$ a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Fig. 56 es el 10mo ciclo

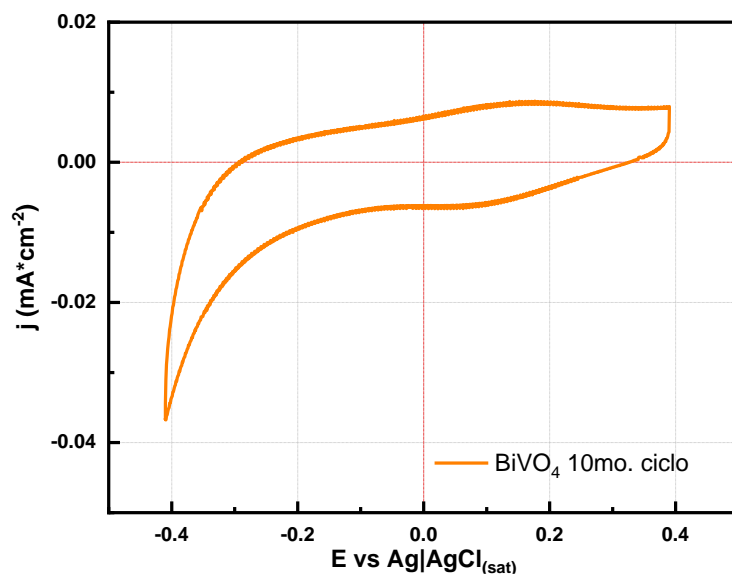


Fig. 56 Fig. CV de BiVO_4 en K_2SO_4 0.5M y naranja de metilo 5ppm (10mo ciclo)

En la Fig. 57 se presentan todos los ciclos

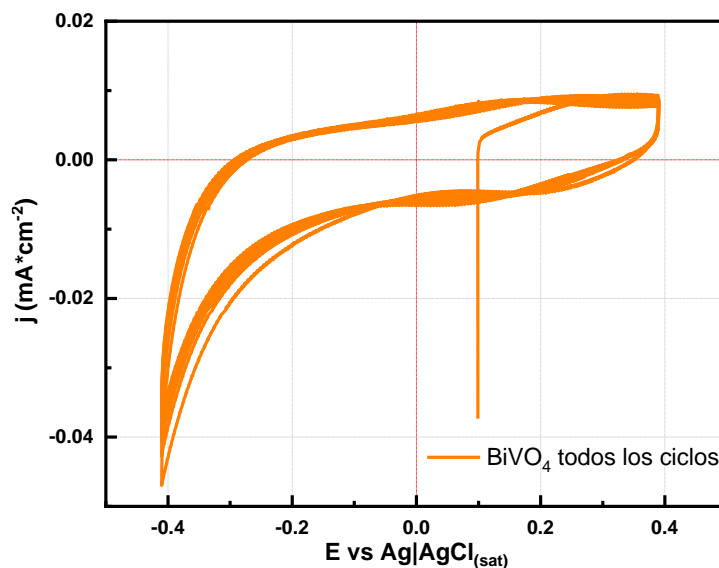


Fig. 57 Fig. 55 CV de BiVO_4 en K_2SO_4 0.5M y naranja de metilo 5ppm (todos los ciclos)

6.2 Evaluación electroquímica del Pt en K_2SO_4 y NM

A continuación, se presentan la respuesta electroquímica del Pt, después de ser activado en H_2SO_4 0.1M, ahora en K_2SO_4 0.5M.

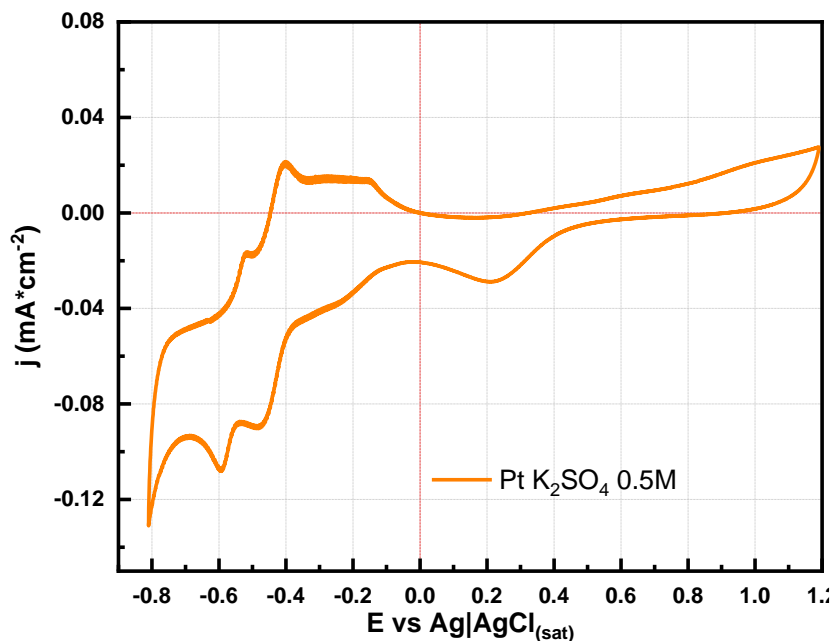


Fig. 58 CV del Pt en K_2SO_4 0.5M

Respuesta de la técnica de voltamperometría cíclica en electrodo de Pt en K_2SO_4 0.5M y naranja de metilo 5ppm.

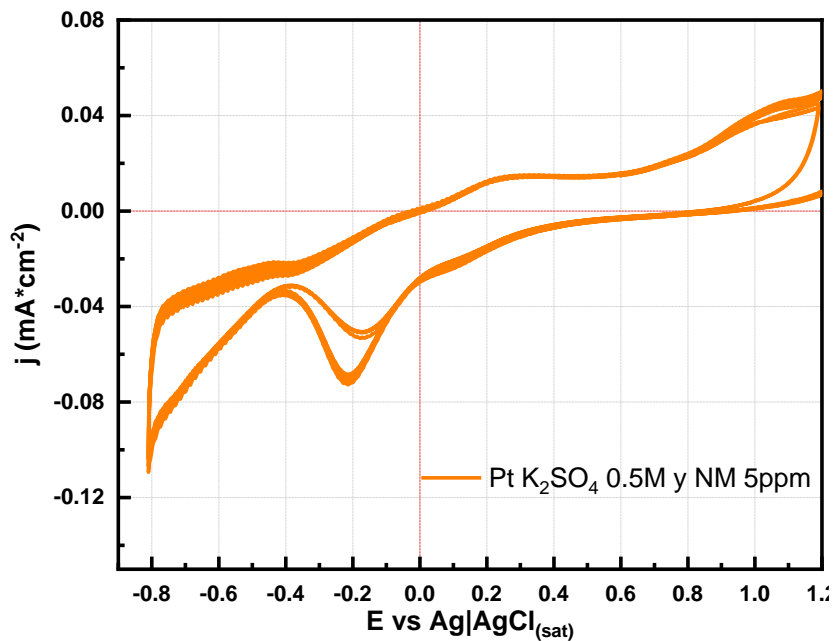


Fig. 59 CV del Pt en K_2SO_4 0.5M y NM 5ppm

6.3 Deposito y caracterización de TiO₂

Metodología de deposición por método de Spray de TiO₂ en sustrato FTO.

La dilución del TiO₂ se hace en etanol en una relación 1:10 (Hruboš et al., 2019), después se sonicada durante 15 minutos. Después en un aerógrafo se vierten 250 μ l de la solución previamente sonicada, depositando a una distancia fija de 10cm a un ángulo de salida de 15° a presión constante hasta que se acabe la solución. Posterior al depósito, las películas se ingresan a una mufla durante 2 horas, a una temperatura de 400°C y una rampa de 10°C.

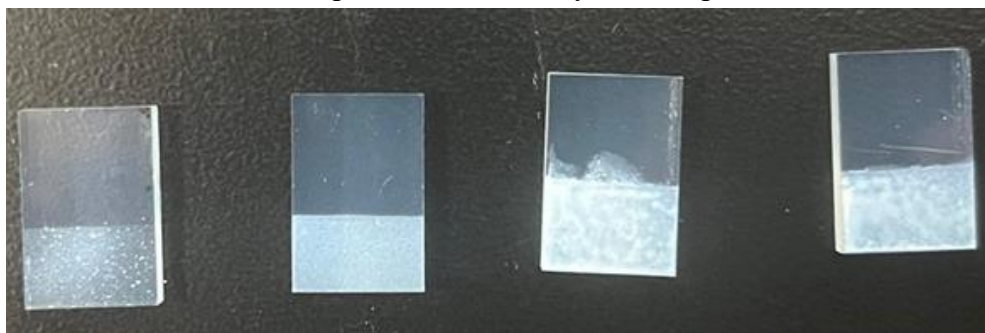


Fig. 60 Películas de TiO₂ por método de Spray sobre FTO

Caracterización fotoelectroquímica TiO₂.

Voltamperograma cíclico analizando película de TiO₂ en una ventana de potencial de -0.8V a 0.8V vs Ag|AgCl_(sat) a una velocidad de barrido de 100 mV/s en K₂SO₂ 0.5M.

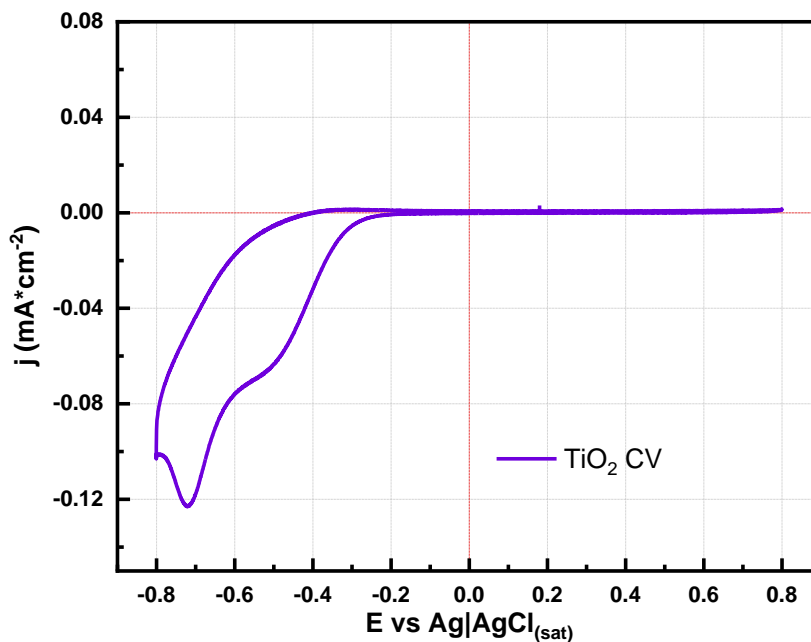


Fig. 61 CV de TiO₂ en K₂SO₂ 0.5M

Voltamperograma lineal analizando película de TiO₂ en una ventana de potencial de -0.8V a 0.8V vs Ag|AgCl_(sat) a una velocidad de barrido de 10 mV/s en K₂SO₂ 0.5M.

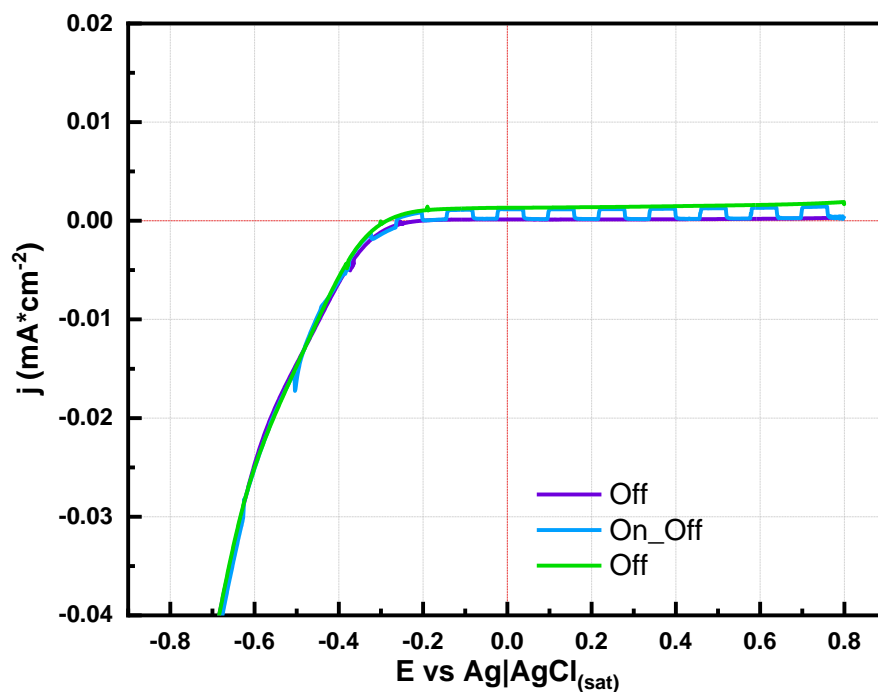


Fig. 62 LSV de TiO₂ en K₂SO₄ 0.5M con luz, sin luz y luz interrumpida

6.4 Espectro del Simulador Solar

Espectro y diferentes bandas modulables del SS marca G2V, modelo Pico.

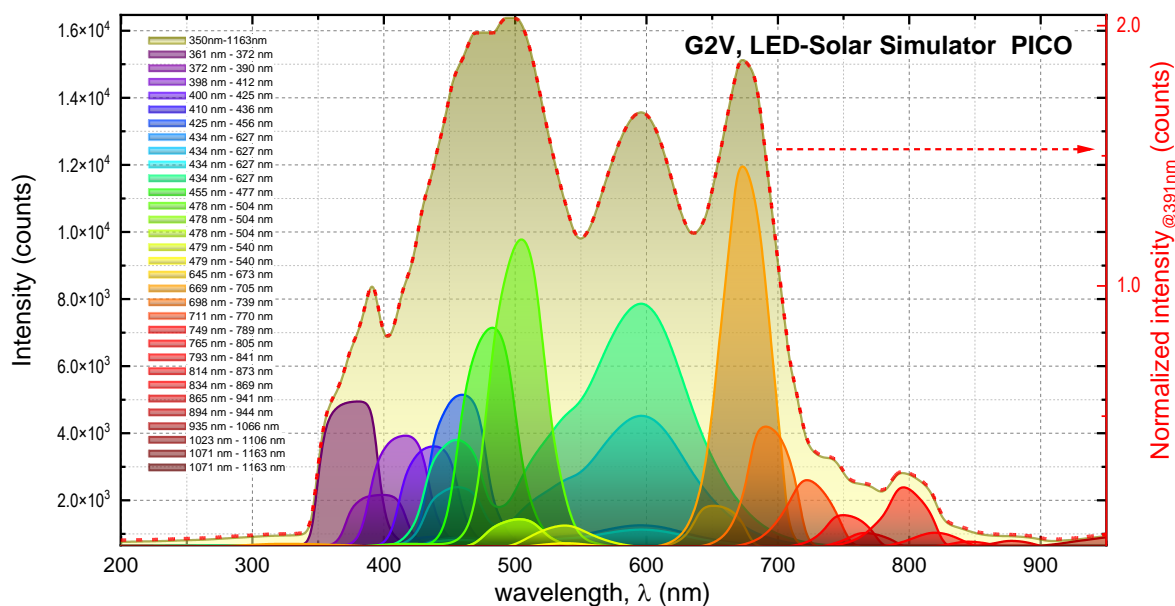


Fig. 63 Espectro obtenido del SS Pico

6.4 Dimensiones de celdas ufc

Versión #1

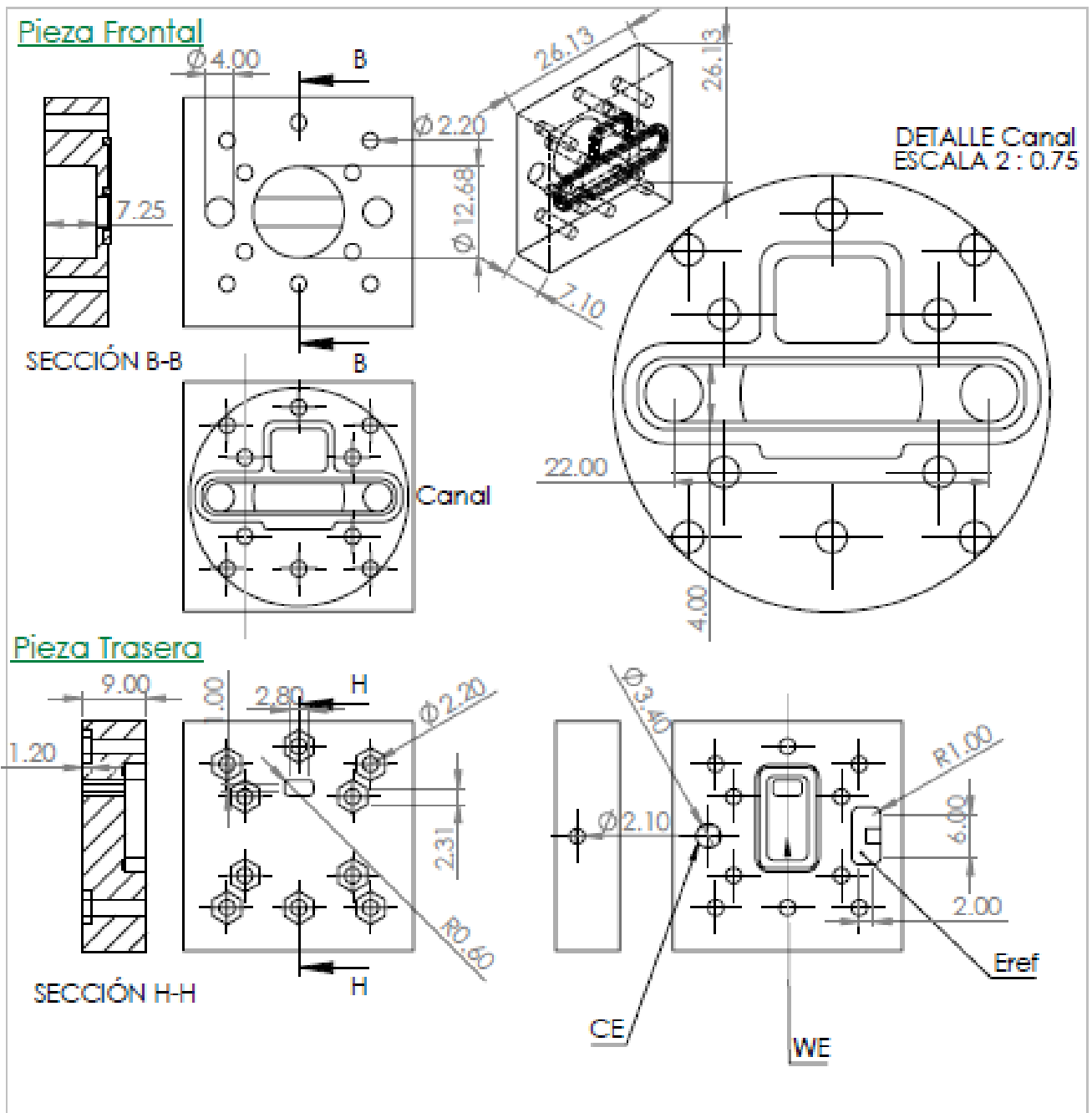


Fig. 64 Dimensiones celda ufc versión #1

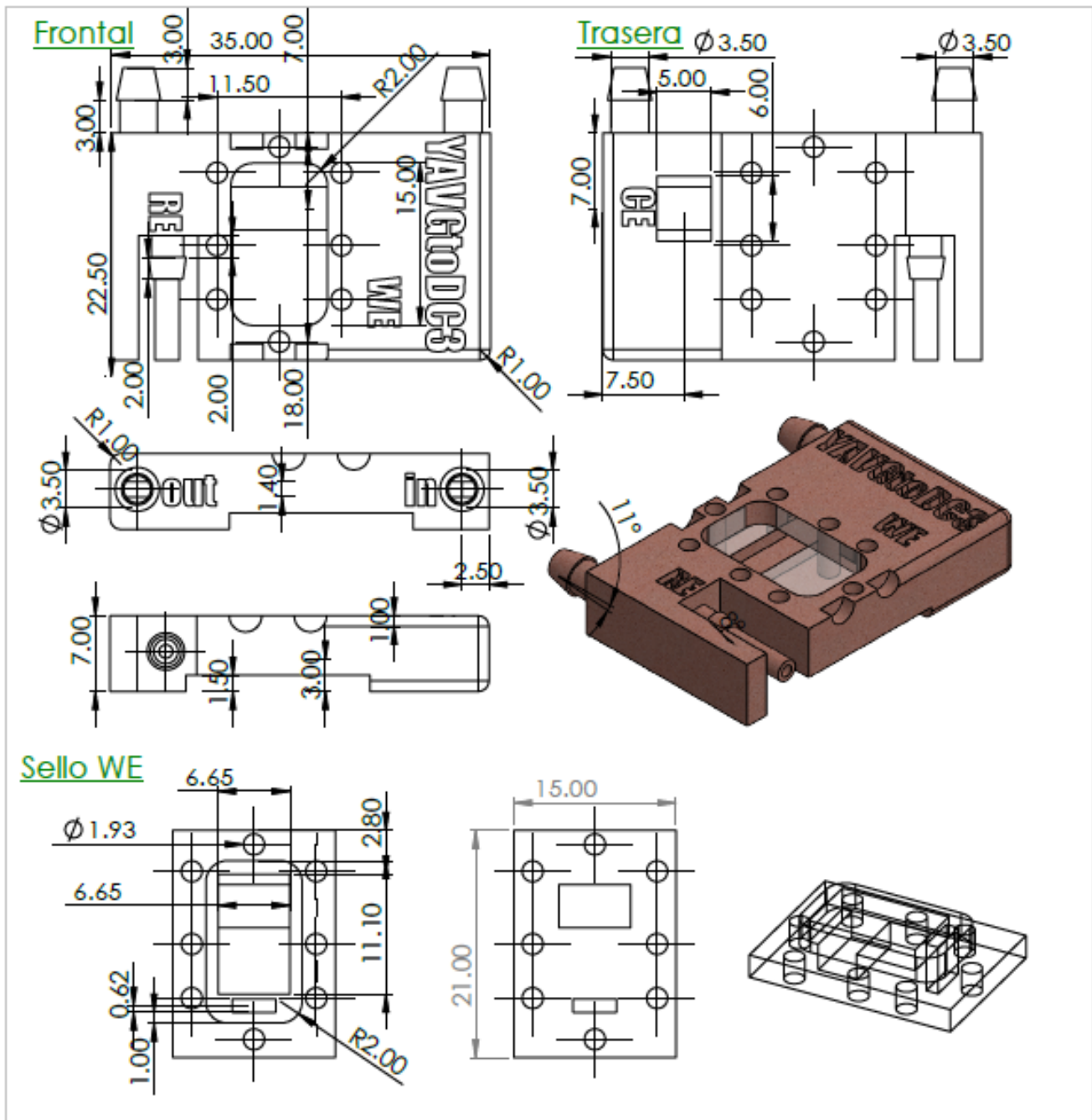


Fig. 65 Dimensiones celda ufc versión #5

Versión #10

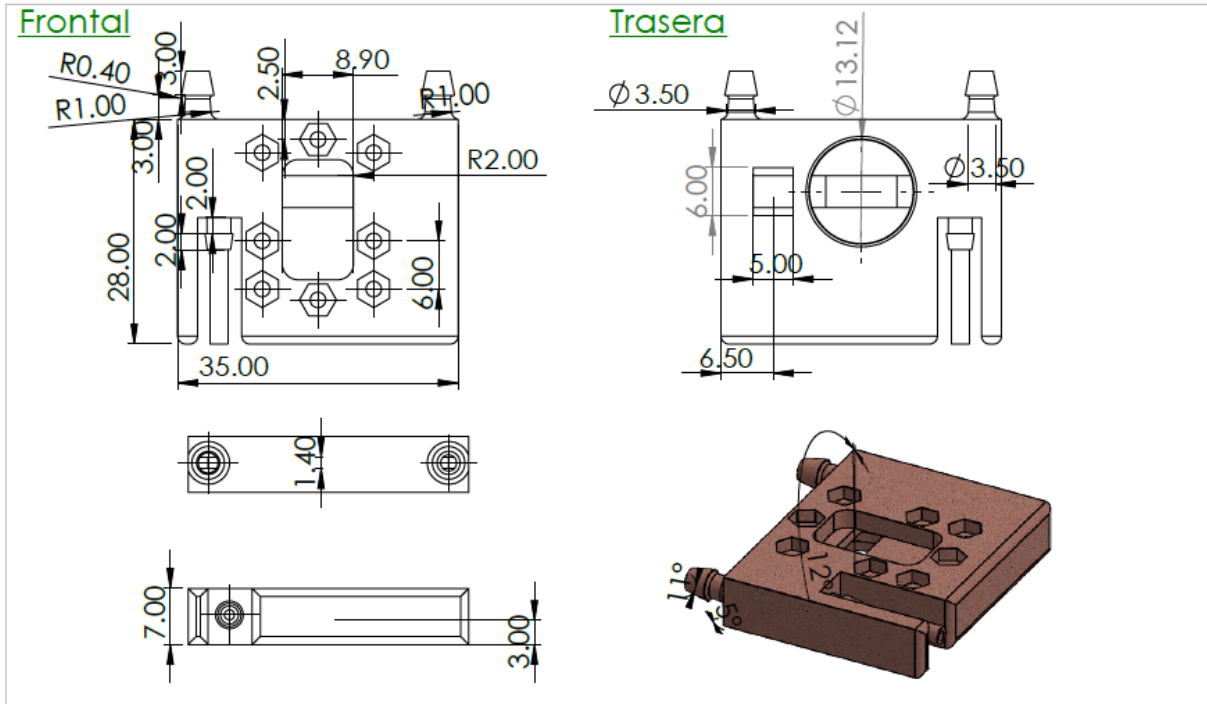


Fig. 66 Dimensiones celda ufc versión #10

Versión #11

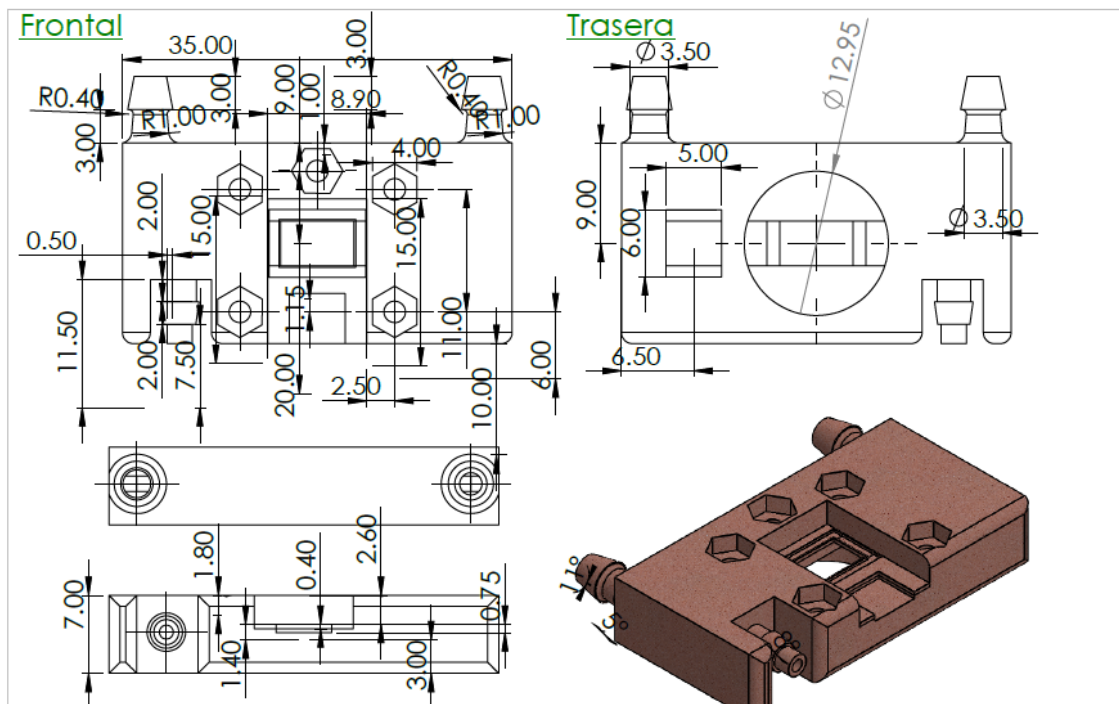


Fig. 67 Dimensiones celda ufc versión #11

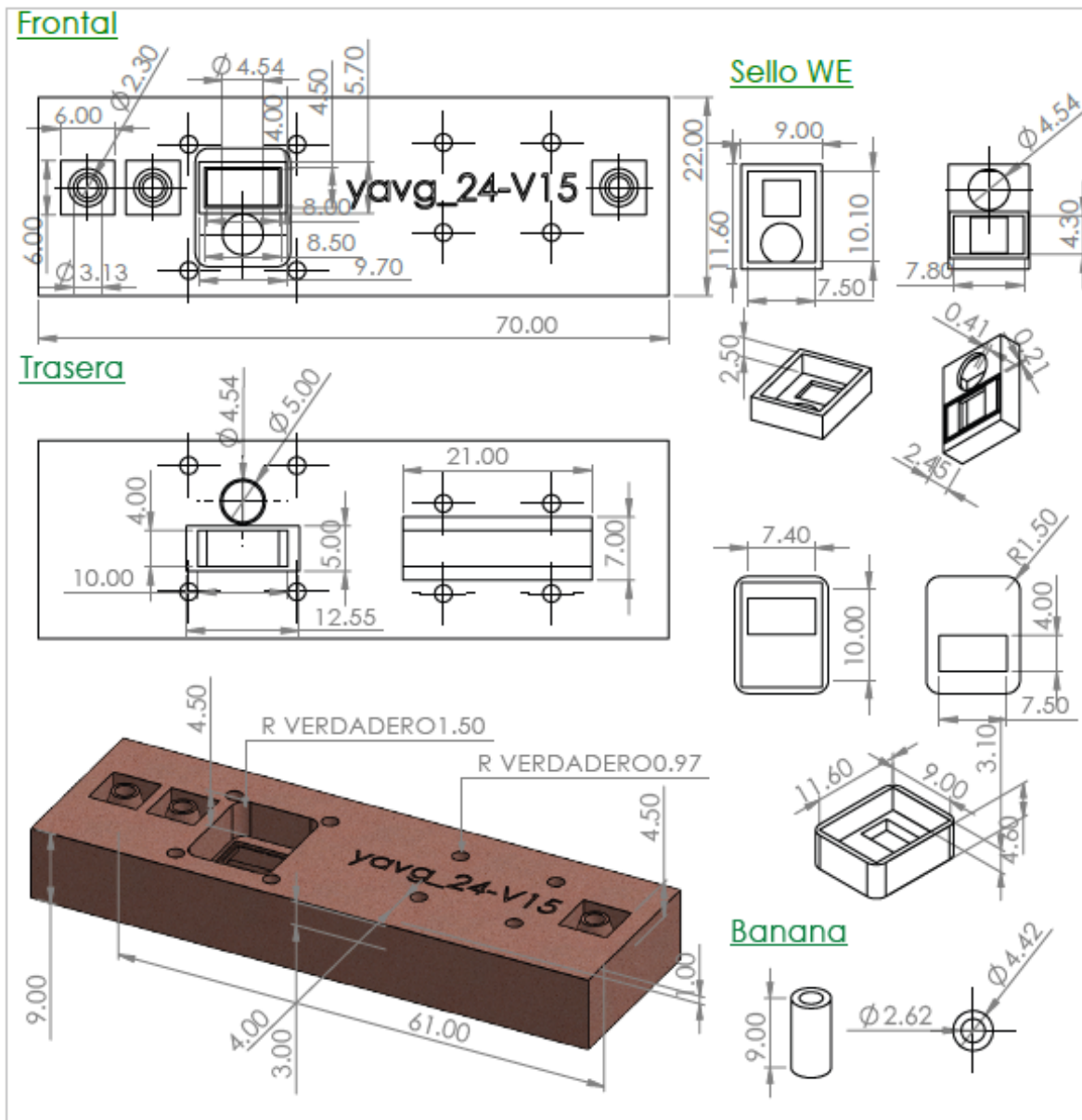


Fig. 68 Dimensiones celda ufc versión #15

Versión #16

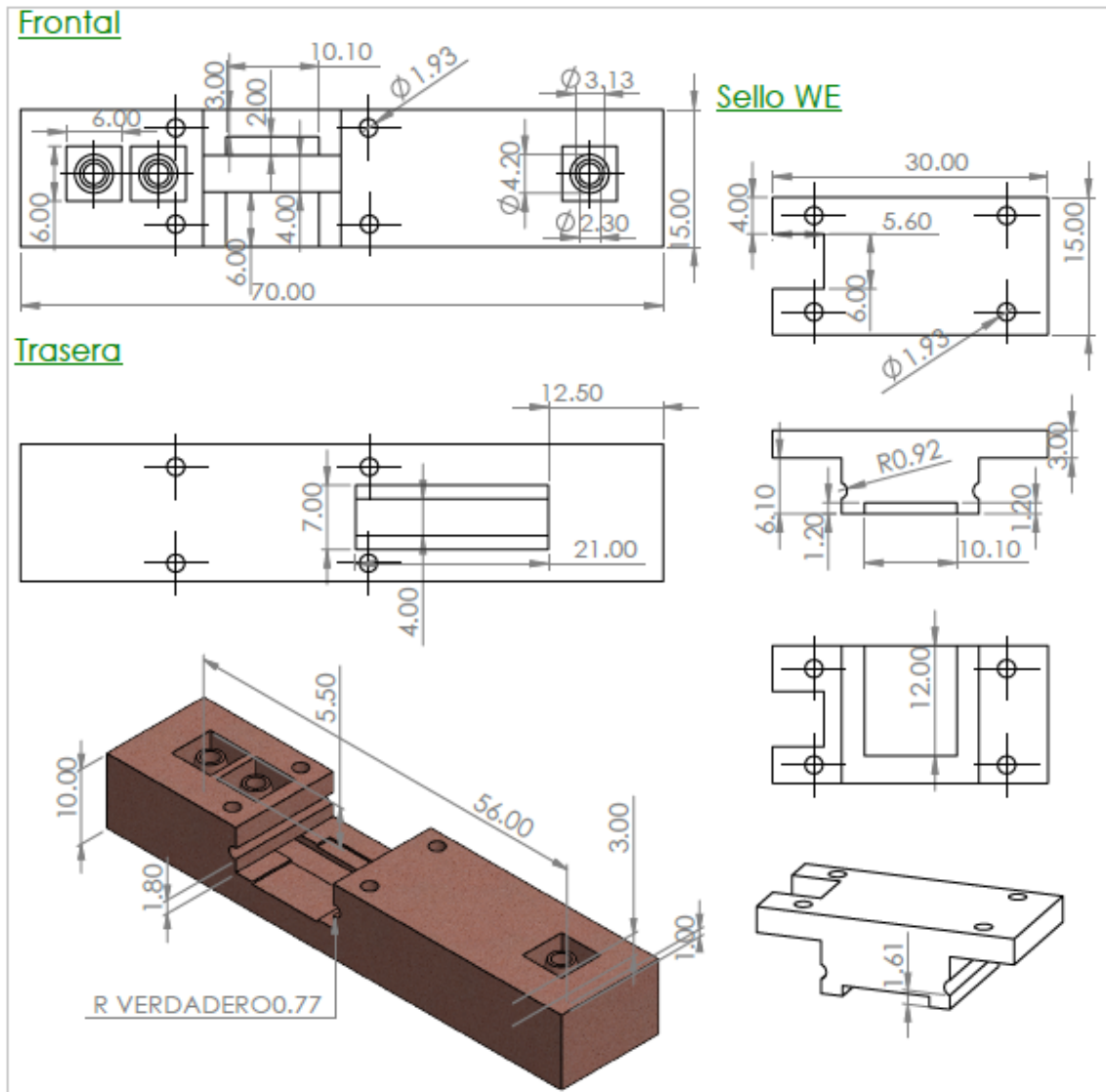
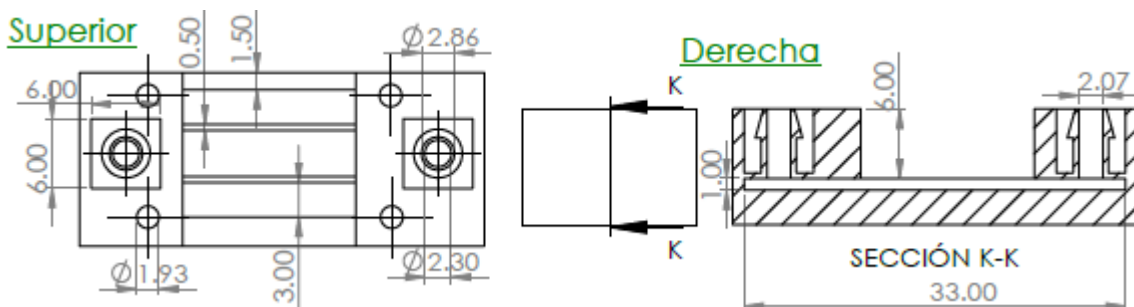


Fig. 69 Dimensiones celda ufc versión #16

Versión #18.1



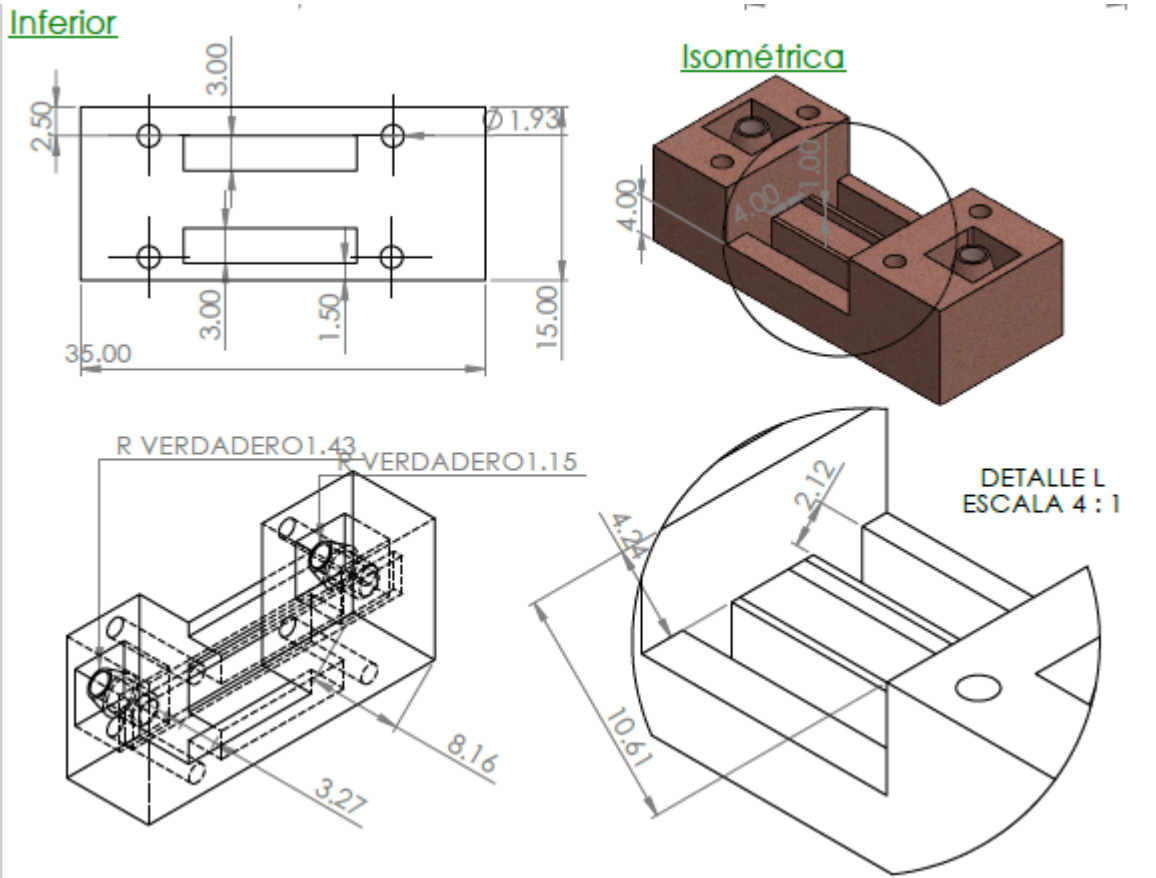
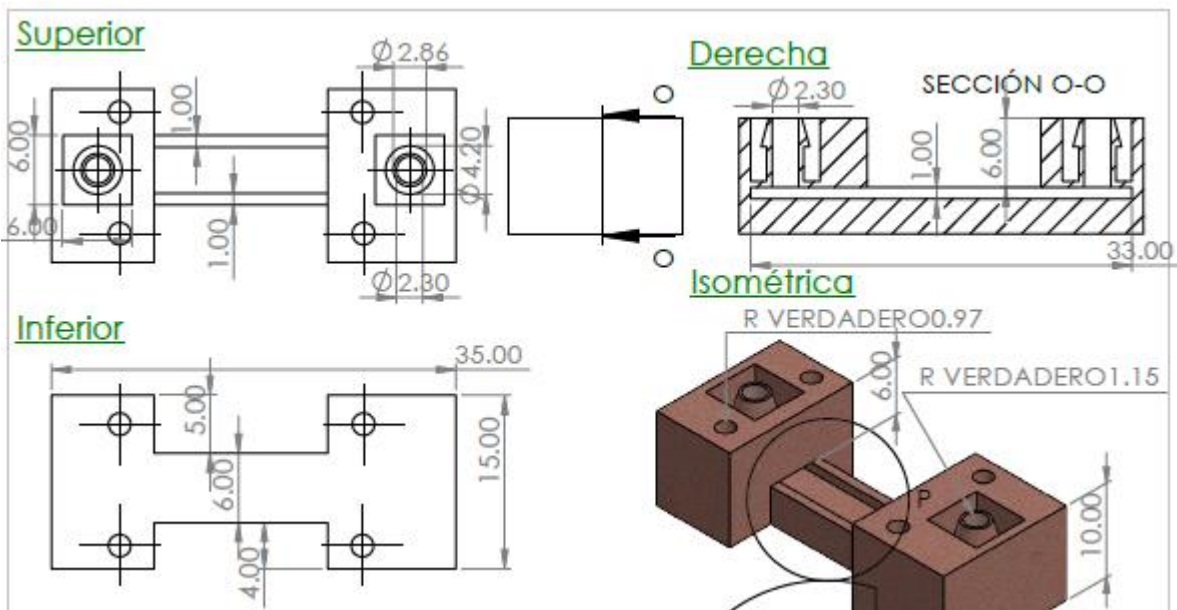


Fig. 70 Dimensiones celda ufc versión #18.1

Versión #18.2



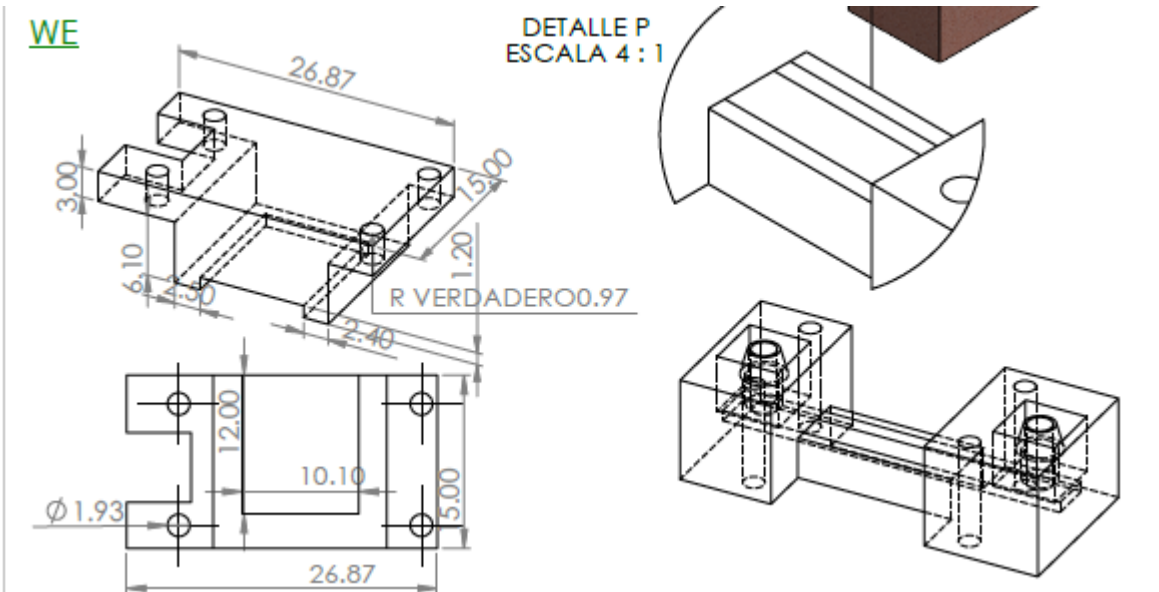


Fig. 72 Dimensiones celda ufc versión #18.2

Versión #18.3

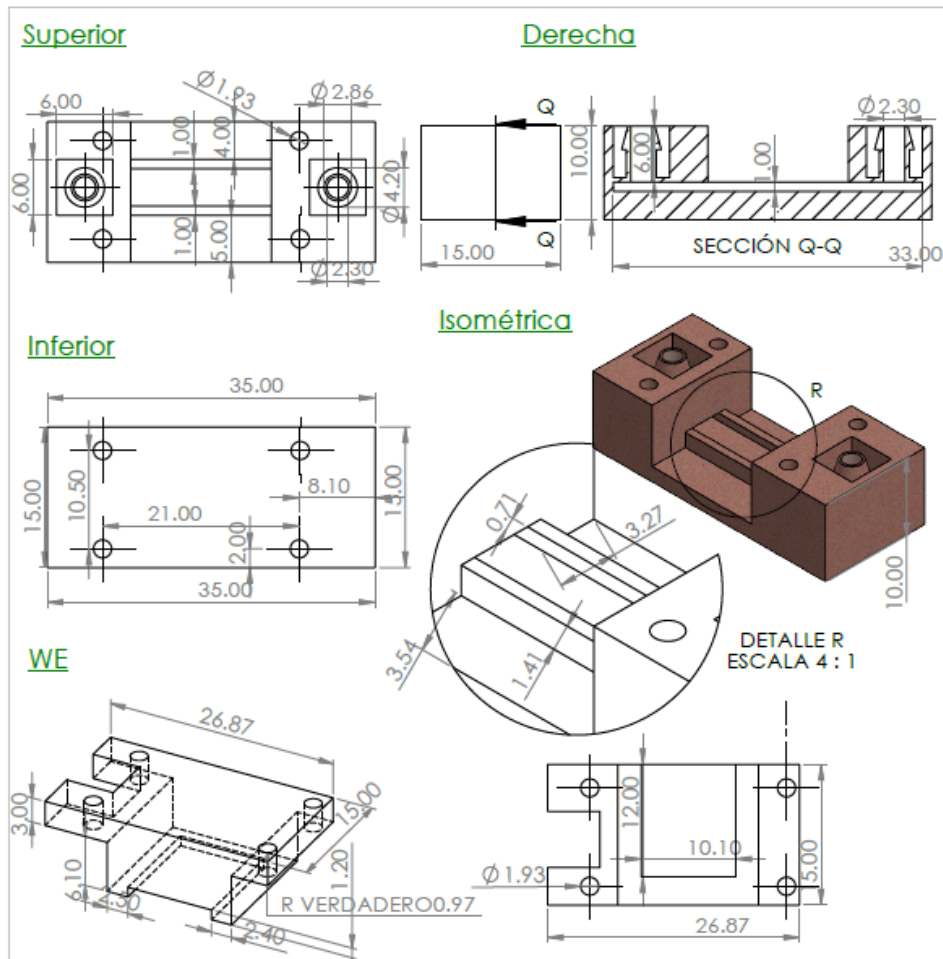


Fig. 71 Dimensiones celda ufc versión #18.3

Versión #19.3-1

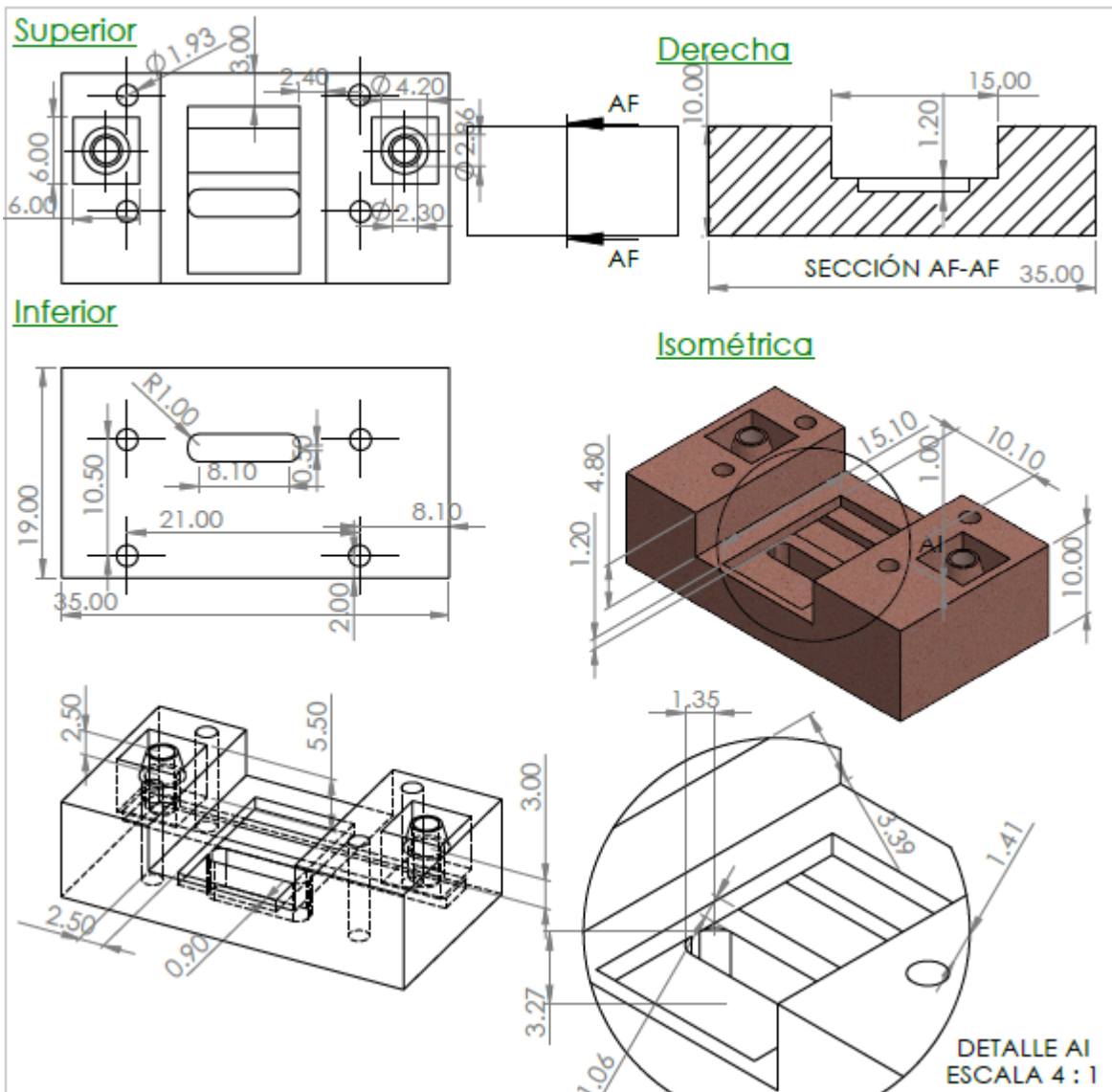
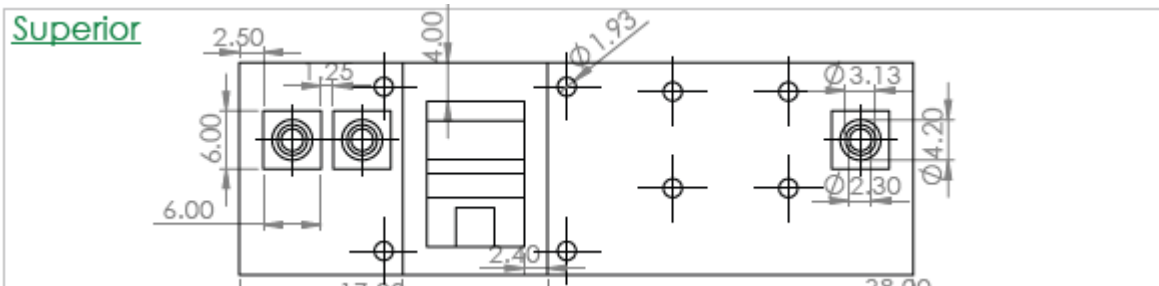


Fig. 73 Dimensiones celda ufc versión #19.3-1

Versión #19.3-2



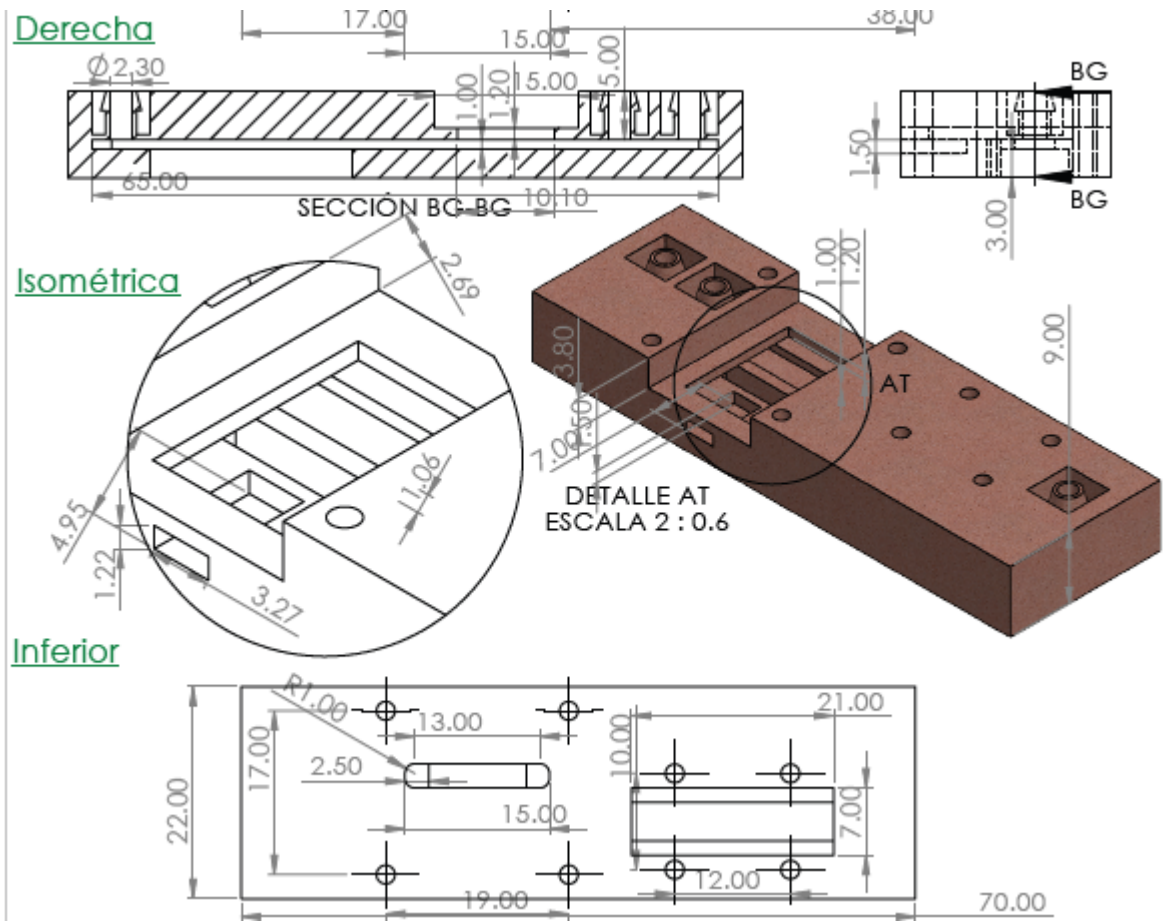
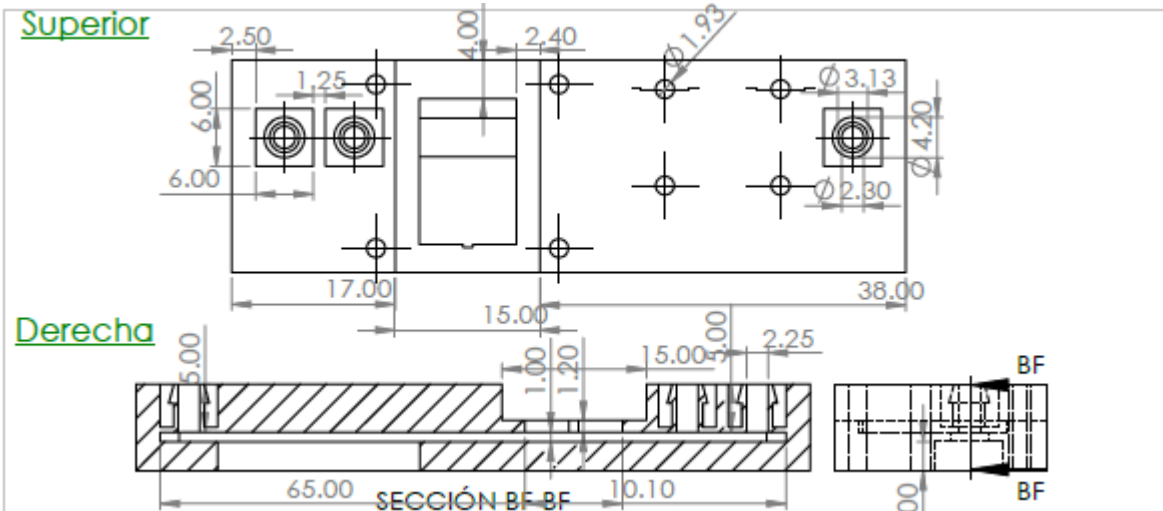


Fig. 74 Dimensiones celda ufc versión #19.3-2

Versión 19.5-1



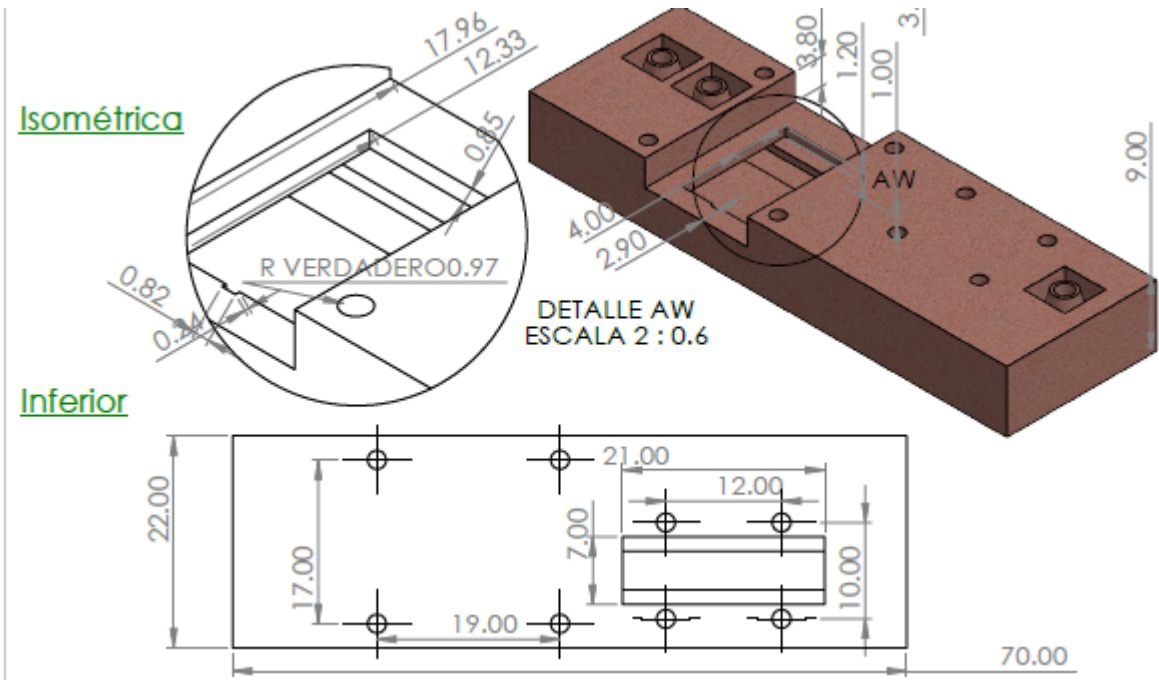


Fig. 75 Dimensiones celda ufc versión #19.5-1

6.5 Evaluación del CE de grafito en ufc

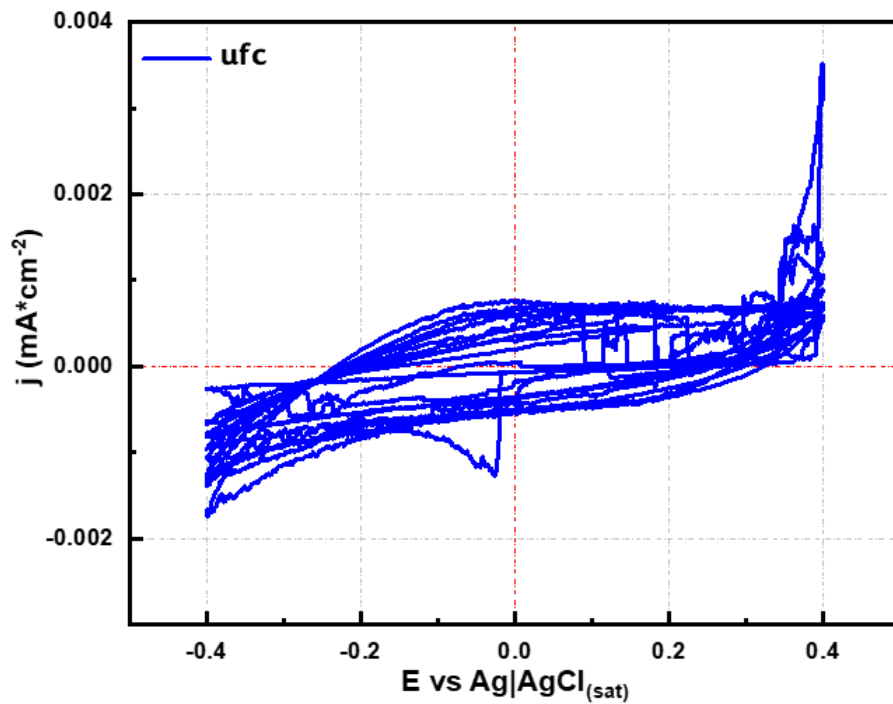


Fig. 76 CV del BiVO_4 y CE de grafito en celda ufc

7. Bibliografía

- Abhilash, P. C., & Singh, N. (2009). Pesticide use and application: An Indian scenario. *Journal of Hazardous Materials*, *165*(1–3), 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.061>
- Al-Ahmad, A., Daschner, F. D., & Kümmerer, K. (1999). Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *37*(2), 158–163. <https://doi.org/10.1007/s002449900501>
- Alexy, R., Kümpel, T., & Kümmerer, K. (2004). Assessment of degradation of 18 antibiotics in the Closed Bottle Test. *Chemosphere*, *57*(6), 505–512.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.06.024>
- Arthur D Broadbent. (201 C.E.). *Basic principles of textile coloration*. Society of Dyers and Colourists.
- Awual, M. R. (2015). A novel facial composite adsorbent for enhanced copper(II) detection and removal from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, *266*, 368–375.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.094>
- Barou, E., Bouvet, M., Heintz, O., & Meunier-Prest, R. (2012). Electrochemistry of methylene blue at an alkanethiol modified electrode. *Electrochimica Acta*, *75*, 387–392.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.017>
- Barroso, P. J., Santos, J. L., Martín, J., Aparicio, I., & Alonso, E. (2019). Emerging contaminants in the atmosphere: Analysis, occurrence and future challenges. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *49*(2), 104–171.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1540761>
- Bartholomeusz, D. A., Boutté, R. W., & Andrade, J. D. (2005). Xurography: Rapid prototyping of microstructures using a cutting plotter. *Journal of Microelectromechanical Systems*, *14*(6), 1364–1374. <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2005.859087>
- Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., de Brito, J. F., Brugnera, M. F., & Zanoni, M. V. B. (2015). Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy

Applications. *Electrocatalysis*, 6(5), 415–441. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0259-9>

Bhavesh J. Gangani. (2014). *Saurashtra University*. ୦୨୭୫୨(୨୫୫୫୫୫), 363002.

Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1–3), 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>

Bravo, J. E. B. (2009). Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria*, 10.

Brown, K. D., Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T. H., & Mawhinney, D. B. (2006). Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of The Total Environment*, 366(2–3), 772–783. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2005.10.007>

Brugnera, M. F., Miyata, M., Zocolo, G. J., Fujimura Leite, C. Q., & Boldrin Zanoni, M. V. (2013). A photoelectrocatalytic process that disinfects water contaminated with *Mycobacterium kansasii* and *Mycobacterium avium*. *Water Research*, 47(17), 6596–6605. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.027>

Cardenas-Martinez, J. (2023). *SÍNTESIS, MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS BASE BIVO4 PARA LA FOTOELECTROOXIDACIÓN DE AGUA*.

Cardoso, J. C., Lizier, T. M., & Zanoni, M. V. B. (2010). Highly ordered TiO₂ nanotube arrays and photoelectrocatalytic oxidation of aromatic amine. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1–2), 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.005>

Carrilho, E., Martinez, A. W., & Whitesides, G. M. (2009). Understanding wax printing: A simple micropatterning process for paper-based microfluidics. *Analytical Chemistry*, 81(16), 7091–7095. <https://doi.org/10.1021/ac901071p>

Carvajal, C. (2019). REACTIVE OXYGEN SPECIES: TRAINING, FUNCTION AND OXIDATIVE STRESS. *Med. Leg.*, 36(1), 91–100. https://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1409-00152019000100091

- Corbel, V., Stankiewicz, M., Pennetier, C., Fournier, D., Stojan, J., Girard, E., Dimitrov, M., Molgó, J., Hougard, J. M., & Lapied, B. (2009). Evidence for inhibition of cholinesterases in insect and mammalian nervous systems by the insect repellent deet. *BMC Biology*, 7, 47. <https://doi.org/10.1186/1741-7007-7-47>
- Dann, A. B., & Hontela, A. (2011). Triclosan: Environmental exposure, toxicity and mechanisms of action. *Journal of Applied Toxicology*, 31(4), 285–311. <https://doi.org/10.1002/jat.1660>
- Darbre, P. D., Aljarrah, A., Miller, W. R., Coldham, N. G., Sauer, M. J., & Pope, G. S. (2004). Concentrations of Parabens in human breast tumours. *Journal of Applied Toxicology*, 24(1), 5–13. <https://doi.org/10.1002/jat.958>
- Devi, L. G., Kumar, S. G., Reddy, K. M., & Munikrishnappa, C. (2009). *Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron : Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism*. 164, 459–467. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.017>
- Di Carlo, D., Irimia, D., Tompkins, R. G., & Toner, M. (2007). Continuous inertial focusing, ordering, and separation of particles in microchannels. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(48), 18892–18897. <https://doi.org/10.1073/pnas.0704958104>
- Dougherty, J. A., Swarzenski, P. W., Dinicola, R. S., & Reinhard, M. (2010). Occurrence of Herbicides and Pharmaceutical and Personal Care Products in Surface Water and Groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *Journal of Environmental Quality*, 39(4), 1173–1180. <https://doi.org/10.2134/JEQ2009.0189>
- Duc, D. S., Bin, N., & Trang, T. T. H. (2013). Adsorption of basic yellow 28 in aqueous solution by activated carbon. *Asian Journal of Chemistry*, 25(4), 2173–2176. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13381>
- Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>

- Erdemo, S., Asilt, M., Sayilkan, H., & Frimmel, F. (2008). *Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC – MS*. 155, 469–476.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.087>
- FAO. (2024). *Pesticides use database*. <http://www.fao.org/faostat>
- Feng, J., Ran, X., Wang, L., Xiao, B., Lei, L., Zhu, J., Liu, Z., Xi, X., Feng, G., Dai, Z., & Li, R. (2022). The Synergistic Effect of Adsorption-Photocatalysis for Removal of Organic Pollutants on Mesoporous Cu₂V₂O₇/Cu₃V₂O₈/g-C₃N₄ Heterojunction. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(22). <https://doi.org/10.3390/IJMS232214264>
- Fouda, S. R., & Hassan, S. A. (2024). Impact of LaZnFe₂O₄ supported NiWO₄@D400-MMT@CMS/MMA nanocomposites as a catalytic system in remediation of dyes from wastewater. *Scientific Reports*, 14(1), 1–22. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61565-7>
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 38–40. <https://doi.org/10.1038/238038a0>
- Gholami, M., Mosakhani, Z., B. (2022). Adsorption of organophosphorus malathion pesticide from aqueous solutions using nano-polypropylene-titanium dioxide composite: Equilibrium, kinetics and Optimization studies. *J Environ Health Sci Engineer*, 21, 35–45. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s40201-022-00826-x>
- Go, G. H., Shinde, P. S., Doh, C. H., & Lee, W. J. (2016). *PVP-assisted synthesis of nanostructured transparent WO₃ thin fi lms for photoelectrochemical water splitting*. 90, 1005–1009.
- Götz, K., & Keil, F. (2007). Medikamentenentsorgung in Privaten Haushalten: Ein Faktor bei der Gewässerbelastung mit Arzneimittelwirkstoffen? *Umweltwissenschaften Und Schadstoff-Forschung*, 19(3), 180–188. <https://doi.org/10.1065/uwsf2007.07.201>
- Guo, W., Chemelewski, W. D., Mabayoje, O., Xiao, P., Zhang, Y., & Mullins, C. B. (2015). Synthesis and Characterization of CuV₂O₆ and Cu₂V₂O₇: Two Photoanode Candidates for Photoelectrochemical Water Oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(49), 27220–27227.

https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.5B07219/SUPPL_FILE/JP5B07219_SI_001.PDF

Hamzah, I. H., Malik, A. A., Zulhanip, A. Z., Soh, Z. H. C., & Rahim, A. F. A. (2020). Cyclic voltammetry characterization analysis on the CU/flame retardant 4 fabricated biosensor. *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science*, 18(3), 1199–1206. <https://doi.org/10.11591/ijeecs.v18.i3.pp1199-1206>

Haram, S. K. (2007). Semiconductor electrodes. In *Handbook of Electrochemistry*. <https://doi.org/10.1016/B978-044451958-0.50022-7>

Hassaan, M. A., El-Nemr, M. A., Elkatory, M. R., Ragab, S., Niculescu, V. C., & El Nemr, A. (2023). Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. In *Topics in Current Chemistry* (Vol. 381, Issue 6). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s41061-023-00444-7>

He, T., Sun, J., Deng, L., Ming, J., & Hu, C. (2025). Recycling Fe and improving organic pollutant removal via in situ forming magnetic core-shell Fe₃O₄@CaFe-LDH in Fe(II)-catalyzed oxidative wastewater treatment. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 147, 523–537. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.12.013>

Heberer, T. (2003). Occurrence, fate, and assessment of polycyclic musk residues in the aquatic environment of urban areas - A review. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 30(5–6), 227–243. <https://doi.org/10.1002/aheh.200390005>

Hemdan, S. S. (2023). The Shift in the Behavior of Methylene Blue Toward the Sensitivity of Medium: Solvatochromism, Solvent Parameters, Regression Analysis and Investigation of Cosolvent on the Acidity Constants. *Journal of Fluorescence*, 33(6), 2489–2502. <https://doi.org/10.1007/s10895-023-03234-y>

Herrmann, J.-M. (2007). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings (IMECE)*, 3, 257–264. <https://doi.org/10.1115/IMECE200743738>

Hofzumahaus, A., Kraus, A., & Müller, M. (1999). Solar actinic flux spectroradiometry: a technique for measuring photolysis frequencies in the atmosphere. *Applied Optics*,

38(21), 4443. <https://doi.org/10.1364/ao.38.004443>

- Hossain, M. K., Sotelo, P., Sarker, H. P., Galante, M. T., Kormányos, A., Longo, C., Macaluso, R. T., Huda, M. N., Janáky, C., & Rajeshwar, K. (2019). Rapid One-Pot Synthesis and Photoelectrochemical Properties of Copper Vanadates. *ACS Applied Energy Materials*, 2(4), 2837–2847. <https://doi.org/10.1021/ACSAEM.9B00179>
- Hrubaš, D., Koutecký, T., & Paloušek, D. (2019). An experimental study for determination of an application method and TiO₂ powder to ensure the thinnest matte coating layer for 3D optical scanning. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 136, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.12.058>
- Huang, C. L., Abass, O. K., & Yu, C. P. (2016). Triclosan: A review on systematic risk assessment and control from the perspective of substance flow analysis. *Science of the Total Environment*, 566–567, 771–785. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.002>
- Idrees Khan, K. S. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *The Fairchild Books Dictionary of Textiles*. <https://doi.org/10.5040/9781501365072.12105>
- Kalaycıoğlu, Z., Özüğür Uysal, B., Pekcan, Ö., & Erim, F. B. (2023). Efficient Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution with Cerium Oxide Nanoparticles and Graphene Oxide-Doped Polyacrylamide. *ACS Omega*, 8(14), 13004–13015. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00198>
- Kim, S., Kong, D., Zheng, X., & Park, J. H. (2024). Upcycling plastic wastes into value-added products via electrocatalysis and photoelectrocatalysis. *Journal of Energy Chemistry*, 91, 522–541. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2024.01.010>
- Konta, R., Kato, H., Kobayashi, H., & Kudo, A. (2003). Photophysical properties and photocatalytic activities under visible light irradiation of silver vanadates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(14), 3061–3065. <https://doi.org/10.1039/B300179B>
- Kumar, A., & Dixit, C. K. (2017). Methods for characterization of nanoparticles. *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids*, 44–58. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1>

- Lei, L., Wang, N., Zhang, X. M., Tai, Q., Tsai, D. P., & Chan, H. L. W. (2010). Optofluidic planar reactors for photocatalytic water treatment using solar energy. *Biomicrofluidics*, 4(4), 0–12. <https://doi.org/10.1063/1.3491471>
- Li, C., Zhang, D., Chen, X., Bao, M., & Li, Y. (2022). NiO-Ni foam supported Ag₃PO₄ for efficient photoelectrocatalytic degradation of oil pollutant in water. *Separation and Purification Technology*, 286(January). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120410>
- Li, T., Díaz-Real, J. A., & Holm, T. (2021). Design of Electrochemical Microfluidic Detectors: A Review. *Advanced Materials Technologies*, 6(12), 1–19. <https://doi.org/10.1002/admt.202100569>
- Lianos, P. (2011). Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell. The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 575–590. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.083>
- Makula, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>
- Martín-Pozo, L., de Alarcón-Gómez, B., Rodríguez-Gómez, R., García-Córcoles, M. T., Çipa, M., & Zafra-Gómez, A. (2019). Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. *Talanta*, 192(June 2018), 508–533. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.09.056>
- Melgoza, D., Hernández-Ramírez, A., & Peralta-Hernández, J. M. (2009). Comparative efficiencies of the decolourisation of Methylene Blue using Fenton's and photo-Fenton's reactions. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 8(5), 596–599. <https://doi.org/10.1039/b817287k>
- Méndez-Arriaga, F., Esplugas, S., & Giménez, J. (2008). Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. *Water Research*, 42(3), 585–594. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.08.002>

- Meng, Z., Zhang, X., & Qin, J. (2013). A high efficiency microfluidic-based photocatalytic microreactor using electrospun nanofibrous TiO₂ as a photocatalyst. *Nanoscale*, 5(11), 4687–4690. <https://doi.org/10.1039/c3nr00775h>
- Mohamed, N. A., Arzaee, N. A., Mohamad Noh, M. F., Ismail, A. F., Safaei, J., Sagu, J. S., Johan, M. R., & Mat Teridi, M. A. (2021). Electrodeposition of BiVO₄ with needle-like flower architecture for high performance photoelectrochemical splitting of water. *Ceramics International*, 47(17), 24227–24239. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.134>
- Mohammed, R., Ali, M. E. M., Gomaa, E., & Mohsen, M. (2022). Copper sulfide and zinc oxide hybrid nanocomposite for wastewater decontamination of pharmaceuticals and pesticides. *Scientific Reports*, 12(1), 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22795-9>
- Mondal, S., De Anda Reyes, M. E., & Pal, U. (2017). Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light. *RSC Advances*, 7(14), 8633–8645. <https://doi.org/10.1039/C6RA28640B>
- Nayak, R., Ashraf, F., Subhadarshini, A., Raju, P. G., & Nanda, B. (2024). *Visible light sensitive amine-functionalized BiVO₄@SiO₂: A suitable catalyst for sensing and photocatalytic removal of ciprofloxacin*. 168(March).
- Nie, Z., Li, W., Seo, M., Xu, S., & Kumacheva, E. (2006). Janus and ternary particles generated by microfluidic synthesis: Design, synthesis, and self-assembly. *Journal of the American Chemical Society*, 128(29), 9408–9412. <https://doi.org/10.1021/ja060882n>
- Oelgemöller, M., & Griesbeck, A. G. (2002). Photoinduced electron transfer chemistry of phthalimides: An efficient tool for C-C-bond formation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 3(2), 109–127. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(02\)00022-9](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(02)00022-9)
- Olatunde, O. C., Kuvarega, A. T., & Onwudiwe, D. C. (2020). Photo enhanced degradation of contaminants of emerging concern in waste water. *Emerging Contaminants*, 6, 283–302. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.07.006>

- Orimolade, B. O., & Arotiba, O. A. (2020). Towards visible light driven photoelectrocatalysis for water treatment: Application of a FTO/BiVO₄/Ag₂S heterojunction anode for the removal of emerging pharmaceutical pollutants. *Scientific Reports*, *10*(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62425-w>
- Pant, B., Park, M., & Park, S. J. (2019). Recent advances in TiO₂ films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities. *Coatings*, *9*(10), 1–19. <https://doi.org/10.3390/coatings9100613>
- Peck, A. M. (2006). Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *386*(4), 907–939. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0728-3>
- Petrie, B., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, *72*(0), 3–27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>
- Pham, V. T., Dao, B. T. T., Nguyen, H. T. T., Tran, N. Q., Hang, D. T. Le, Trung, N. D., Lee, T., Bach, L. G., & Nguyen, T. D. (2023). Substitution of V⁵⁺ in BiVO₄ with Ni²⁺ and the Improved Photocatalytic Degradation of Crystal Violet Under White LED Light Irradiation. *Topics in Catalysis*, *66*(1–4), 2–11. <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01615-4>
- Phaniendra, A., Jestadi, D. B., & Periyasamy, L. (2015). Free Radicals: Properties, Sources, Targets, and Their Implication in Various Diseases. *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, *30*(1), 11–26. <https://doi.org/10.1007/s12291-014-0446-0>
- Prasad, S. R., Srikantaswamy, S., Jagadish, K., Abhilash, M. R., & Nayan, M. B. (2018). Synthesis, characterization of copper metavanadate (CuV₂O₆) nanostructures via hydrothermal method and their photocatalytic performance. *Oriental Journal of Chemistry*, *34*(3), 1263–1269. <https://doi.org/10.13005/OJC/340309>
- Prihod'ko, R. V., & Soboleva, N. M. (2013). Photocatalysis: Oxidative processes in water treatment. *Journal of Chemistry*, *2013*. <https://doi.org/10.1155/2013/168701>

- Priyanka, R. N., Joseph, S., Abraham, T., Plathanam, N. J., & Mathew, B. (2020). Novel La(OH)₃-integrated sGO-Ag₃VO₄/Ag nanocomposite as a heterogeneous photocatalyst for fast degradation of agricultural and industrial pollutants. *Catalysis Science and Technology*, *10*(9), 2916–2930. <https://doi.org/10.1039/D0CY00104J>
- Qi, Y., Zhang, J., Kong, Y., Zhao, Y., Chen, S., Li, D., Liu, W., Chen, Y., Xie, T., Cui, J., Li, C., Domen, K., & Zhang, F. (2022). Unraveling of cocatalysts photodeposited selectively on facets of BiVO₄ to boost solar water splitting. *Nature Communications* *2022 13:1*, *13*(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28146-6>
- Ravi, D. A. C., Venkatesh, D. R., Santhoshi, S. E., Juliat, M. A., & Subramanian, K. C. M. G. B. (2020). *Template - free and cost - effective nebulizer spray - coated - BiVO₄ nanostructured thin films for photocatalytic applications*. 1–13.
- Ravina, M., Campanella, L., & Kiwi, J. (2002). Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor. *Water Research*, *36*(14), 3553–3560. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00075-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00075-1)
- Richardson, S. D. (2009). Emerging Environmental Contaminants: What's New. *USEPA (United States Environmental Protection Agency)*, 1–50.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G., & Ocampo-Pérez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, *93*(7), 1268–1287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
- Sajid, M. M., Shad, N. A., Javed, Y., Khan, S. B., Zhang, Z., & Amin, N. (2020). Study of the interfacial charge transfer in bismuth vanadate/reduce graphene oxide (BiVO₄/rGO) composite and evaluation of its photocatalytic activity. *Research on Chemical Intermediates*, *46*(2), 1201–1215. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-04029-2>
- Schnell, P., Cruz, J. M. C. M. Dela, Moritz, K., Krol, R. Van De, & Abdi, F. F. (2022). *pH-Dependent Stability of α - SnWO₄ Photoelectrodes*.
- Seifrtová, M., Pena, A., Lino, C. M., & Solich, P. (2008). Determination of fluoroquinolone antibiotics in hospital and municipal wastewaters in Coimbra by liquid chromatography

- with a monolithic column and fluorescence detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391(3), 799–805. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2020-1>
- Sigaut, L., & Knoblauch, P. (2001). *Determinación de la banda prohibida de energía en el silicio*. 1–5.
- Singh HB, B. K. (2014). *Handbook of natural dyes and pigments*. Woodhead Publishing, New Delhi.
- Sleight, AW, Chen, H. -y., Ferretti, A., C. (1979). *CRYSTAL GROWTH AND STRUCTURE OF BiVO4*. 208(2641), 1571–1581.
- Srinivasan, N., Anbuechziyan, M., Harish, S., & Ponnusamy, S. (2022). Efficient catalytic activity of BiVO₄ nanostructures by crystal facet regulation for environmental remediation. *Chemosphere*, 289. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133097>
- Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., & Yu, G. (2015). Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerging Contaminants*, 1(1), 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2015.07.001>
- Teh, S. Y., Lin, R., Hung, L. H., & Lee, A. P. (2008). Droplet microfluidics. *Lab on a Chip*, 8(2), 198–220. <https://doi.org/10.1039/b715524g>
- Thanavel, M., Bankole, P. O., Selvam, R., Govindwar, S. P., & Sadasivam, S. K. (2020). Synergistic effect of biological and advanced oxidation process treatment in the biodegradation of Remazol yellow RR dye. *Scientific Reports*, 10(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-77376-5>
- Toma, F. M., Cooper, J. K., Kunzelmann, V., McDowell, M. T., Yu, J., Larson, D. M., Borys, N. J., Abelyan, C., Beeman, J. W., Yu, K. M., Yang, J., Chen, L., Shaner, M. R., Spurgeon, J., Houle, F. A., Persson, K. A., & Sharp, I. D. (2016). Mechanistic insights into chemical and photochemical transformations of bismuth vanadate photoanodes. *Nature Communications*, 7(May). <https://doi.org/10.1038/ncomms12012>
- Touati, A., Hammedi, T., Najjar, W., Ksibi, Z., & Sayadi, S. (2016). Photocatalytic degradation of textile wastewater in presence of hydrogen peroxide: Effect of cerium

- doping titania. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 36–44.
<https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2015.12.008>
- Travis, A. S. (1990). Perkin's mauve: Ancestor of the organic chemical industry. *Technology and Culture*, 31, 32 pages. <https://doi.org/https://doi.org/10.2307/3105760>
- Tseng, P., Murray, C., Kim, D., & Di Carlo, D. (2014). Research highlights: Printing the future of microfabrication. *Lab on a Chip*, 14(9), 1491–1495.
<https://doi.org/10.1039/c4lc90023e>
- USEPA. (1980). *HACH 8000: Oxygen Demand, Chemical Using Reactor Digestion Method*. 26811–26812. <https://in.hach.com/quick.search-quick.search.jsa?keywords=DOC316.53.01099>
- Valentin, R.; Raheel, S. (2017). FDM 3D Printing of High-Pressure, Heat-Resistant, Transparent Microfluidic Devices. *Physiology & Behavior*, 176(1), 100–106.
<https://doi.org/10.1177/0022146515594631.Marriage>
- Van Maele-Fabry, G., Lantin, A. C., Hoet, P., & Lison, D. (2010). Childhood leukaemia and parental occupational exposure to pesticides: A systematic review and meta-analysis. *Cancer Causes and Control*, 21(6), 787–809. <https://doi.org/10.1007/s10552-010-9516-7>
- Vante, N. A. (2003). *Electroquímica y electrocatálisis Vol. 1b*.
- Velazco, J. (2012). Foelectroquímica de Semiconductores. In *Termodinámica*.
- Wales, D. J., Parker, R. M., Gates, J. C., Grossel, M. C., & Smith, P. G. R. (2010). Integrated planar Bragg grating oxygen sensor. *15th European Conference of Integrated Optics (ECIO)*, 5–6. <http://eprints.soton.ac.uk/340796/1/4630.pdf>
- Wang, L. W., Liu, L., You, Z., Zhang, L. W., Zhang, X. Di, Ren, N., Liu, H., & Yu, X. (2023). Surface amorphization oxygen vacancy-rich porous Sn3Ox nanosheets for boosted photoelectrocatalytic bacterial inactivation. *Rare Metals*, 42(5), 1508–1515.
<https://doi.org/10.1007/s12598-022-02208-6>
- Wang, N., Chan, N. Y., To, C. H., Tan, F., & Zhang, X. (2013). Photocatalytic microreactors for water purification: Selective control of oxidation pathways. *8th Annual IEEE*

International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, IEEE NEMS 2013, 1(6), 368–371. <https://doi.org/10.1109/NEMS.2013.6559753>

Wang, N., Tan, F., Tsoi, C. C., & Zhang, X. (2017). Photoelectrocatalytic microreactor for seawater decontamination with negligible chlorine generation. *Microsystem Technologies*, 23(10), 4495–4500. <https://doi.org/10.1007/s00542-016-3193-8>

Wang, N., Zhang, X., Chen, B., Song, W., Chan, N. Y., & Chan, H. L. W. (2012). Microfluidic photoelectrocatalytic reactors for water purification with an integrated visible-light source. *Lab on a Chip*, 12(20), 3983–3990. <https://doi.org/10.1039/c2lc40428a>

Wang, N., Zhang, X., Wang, Y., Yu, W., & Chan, H. L. W. (2014). Microfluidic reactors for photocatalytic water purification. *Lab on a Chip*, 14(6), 1074–1082. <https://doi.org/10.1039/c3lc51233a>

Wang, S., Chen, P., Yun, J. H., Hu, Y., & Wang, L. (2017). An Electrochemically Treated BiVO₄ Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Splitting. *Angewandte Chemie - International Edition*, 56(29), 8500–8504. <https://doi.org/10.1002/anie.201703491>

Wells, P. G. (2013). Canadian aquatic science and environmental legislation under threat. *Marine Pollution Bulletin*, 69(1–2), 1–2. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.035>

Whitesides, G. M. (2006). The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442(7101), 368–373. <https://doi.org/10.1038/NATURE05058>

Wu, J. M., Chen, Y., Pan, L., Wang, P., Cui, Y., Kong, D. C., Wang, L., Zhang, X., & Zou, J. J. (2018). Multi-layer monoclinic BiVO₄ with oxygen vacancies and V⁴⁺ species for highly efficient visible-light photoelectrochemical applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221(August 2017), 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.031>

Yanga, C. (2005). Photocatalytic enhancement mechanism insight for BiVO₄ induced by plasma treatment under different atmospheres. *Journal of Alloys and Compounds*, 404–406(SPEC. ISS.), 1. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.002>

- Yao, T., An, X., Han, H., Chen, J. Q., & Li, C. (2018). Photoelectrocatalytic Materials for Solar Water Splitting. *Advanced Energy Materials*, 8(21), 1–36.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201800210>
- Yueh, M. F., & Tukey, R. H. (2016). Triclosan: A Widespread Environmental Toxicant with Many Biological Effects. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 56, 251–272.
<https://doi.org/10.1146/annurev-pharmtox-010715-103417>
- Zabara, M. A., Ölmez, B., Buldu-Akturk, M., Yarar Kaplan, B., Kırlioğlu, A. C., Alkan Gürsel, S., Ozkan, M., Ozkan, C. S., & Yürüm, A. (2024). Photoelectrocatalytic Hydrogen Generation: Current Advances in Materials and Operando Characterization. *Global Challenges*, 8(8). <https://doi.org/10.1002/gch2.202400011>
- Zhang, Y., Guo, Y., Duan, H., Li, H., & Sun, C. (2014). Facile synthesis of V⁴⁺ self-doped, [010] oriented BiVO₄ nanorods with highly efficient visible lightinduced photocatalytic activity. *Physical Chemistry Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1039/C4CP03795B>
- Zhang, Y., Zimmermann, T., Mueller, W. D., Witte, F., Beuer, F., & Schwitalla, A. (2022). Exploring the degradation behavior of MgXAg alloys by in vitro electrochemical methods. *Bioactive Materials*, 7(May 2021), 441–452.
<https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.05.044>
- Zhao., Z., & Zhaosheng, L. (2011). *Electronic structure and optical properties of monoclinic*. 4746–4753. <https://doi.org/10.1039/c0cp01871f>
- Zhao, Y., Du, Q., Cao, X., Chi, B., Zhang, J., Zhang, C., Liu, T., Wang, X., & Su, Y. (2012). Electronic structure and electrocatalytic activity of cerium-doped tantalum oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 681, 139–143.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.06.003>
- Zhou, H., & Zhang, Y. (2014). *Supporting Information Electrochemically Self-Doped TiO₂ Nanotube Arrays for Supercapacitors*. 1–14.
- Zubrik, A., Jáger, D., Mačingová, E., Matik, M., & Hredzák, S. (2023). Spontaneous degradation of methylene blue adsorbed on magnetic biochars. *Scientific Reports*, 13(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-39976-9>