Síntesis por coprecipitación de $BiVO_4$ y evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B

Ulises Matías García Pérez, Azael Martínez-De la Cruz
División de Estudios de Posgrado, FIME-UANL
ulises_matias@yahoo.com.mx, azael70@yahoo.com.mx

RESUMEN

Vanadato de bismuto, $BiVO_4$ fue sintetizado a 200 °C mediante el método de coprecipitación. La actividad fotocatalítca de dicho óxido fue evaluada en la reacción de degradación de rodamina B (rhB) bajo irradiación de luz visible. El análisis del contenido de carbón orgánico total (TOC) reveló que es posible la mineralización de rodamina B por acción del catalizador $BiVO_4$ (~40% luego de 100 horas de irradiación). Con la finalidad de conocer detalles acerca del mecanismo de degradación de rhB, algunas variables experimentales como pH de la dispersión, cantidad de O_2 disuelto y fuente de irradiación fueron modificadas.

PALABRAS CLAVE

$BiVO_4$, fotocatálisis, fotosensitización, rodamina B.

ABSTRACT

Bismute vanadate ($BiVO_4$) was synthesized by the coprecipitation method at 200 °C. The photocatalytic activity of such oxide was tested for the photodegradation of rhodamine B (rhB) under visible light irradiation. The analysis of the total organic carbon (TOC) showed that the mineralization of rhodamine B over a $BiVO_4$ photocatalyst is feasible (~40% after 100 hours of irradiation). Some experimental variables such as dispersion pH, amount of dissolved O_2, and irradiation source were modified in order to know details about the photodegradation mechanism.

KEYWORDS

$BiVO_4$, photocatalysis, photosenistization, rhodamine B.

Artículo basado en la Tesis "*Síntesis por coprecipitación de $BiVO_4$, caracterización y evaluación de su actividad fotocatalítica en la degradación oxidativa de rodamina B en disolución acuosa*" de Ulises Matías García Pérez, asesorada por el Dr. Azael Martínez De la Cruz, la cual obtuvo el Premio a la Mejor Tesis de Maestría UANL defendida en el 2008, en la categoría de Ingeniería, Tecnología y Arquitectura, premio que fue entregado en octubre de 2009.

INTRODUCCIÓN

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que se basa en utilizar un sólido semiconductor (normalmente de banda ancha) que sea capaz de absorber directa o indirectamente energía radiante (visible o UV) igual o superior a su banda de energía prohibida. La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares hueco-electrón en las partículas del semiconductor, los cuales permiten que se lleven a cabo las reacciones de óxido-reducción en la superficie del fotocatalizador. Cuando un fotón con una energía que iguala o supera la energía de banda prohibida del semiconductor (Eg) incide sobre éste, se promueve un electrón, e^- de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco,

h^+, en la primera banda. Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor. Asimismo, también se desplazan los huecos que se han fotogenerado en la banda de valencia. Los electrones y los huecos fotogenerados pueden seguir diferentes caminos, como se muestra en la figura 1.

En los últimos años la fotocatálisis heterogénea se ha posicionado como una de las tecnologías más eficientes y limpias para la remoción de contaminantes orgánicos en aguas residuales.[1] Numerosos esfuerzos han sido encaminados a la búsqueda de materiales semiconductores con actividad fotocatalítica ante diversas reacciones de oxidación de orgánicos, aunque la mayoría de ellos utilizando luz ultravioleta para su activación. Una vez madurado el concepto de la fotocatálisis heterogénea durante los últimos 30 años y comprendido el mecanismo mediante el cual ocurren las reacciones por acción de la radiación electromagnética, en años recientes se ha empezado a enfocar el problema utilizando luz visible dada la inminente aplicación práctica que tiene el uso de esta radiación sobre la ultravioleta.

El material por excelencia utilizado como semiconductor es el TiO_2 en su forma de anatasa debido a su alta actividad fotocatalítica bajo radiación ultravioleta, alta inercia ante procesos de fotocorrosión y bajo costo. No obstante, de todo el espectro solar que irradia la tierra, la radiación UV constituye apenas el 4% de la energía limitando así el abanico de posibilidades del TiO_2 para ciertas aplicaciones.

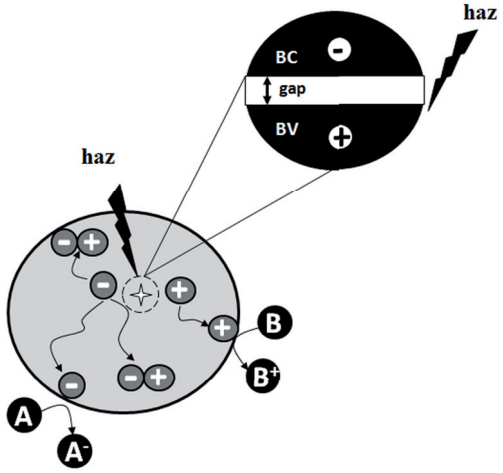


Fig.1. Esquema de la formación de pares hueco-electrón en un semiconductor por acción de radiación electromagnética y proceso de recombinación de cargas.

En particular, el presente trabajo está orientado a evaluar la capacidad del vanadato de bismuto, $BiVO_4$, como fotocatalizador en la degradación de un colorante orgánico modelo como lo es la rodamina B (rhB) bajo radiación visible, véase figura 2. El $BiVO_4$ se presenta en 3 formas cristalinas diferentes; una monoclínica tipo fergusonita, una tetragonal del tipo schellita y por último, una tetragonal del tipo circón. A 225 °C la transición cristalina entre la fase monoclínica y tetragonal es reversible. El valor de Eg del polimorfo monoclínico de $BiVO_4$ es de 2.3 eV lo que lo hace apto para ser considerado como un potencial fotocatalizador activo en la región visible. La actividad fotocatalítica de la fase monoclínica ha sido reportada por Kudo et al.[2] para la evolución de O_2 a partir de una solución de $AgNO_3$ utilizando luz visible.

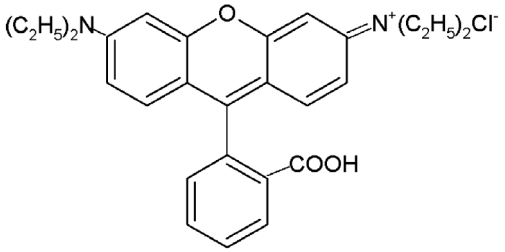


Fig. 2. Estructura molecular del colorante orgánico rodamina B.

Mediante el empleo de diferentes rutas de síntesis es posible optimizar las propiedades texturales del vanadato de bismuto para potenciar su eficiencia en la degradación de especies orgánicas contaminantes. Dado que el método de síntesis por coprecipitación permite tener una alta homogeneidad en el sistema, no requiere de altas temperaturas y no implica el uso de equipo especial de laboratorio, se seleccionó este método sobre los demás. A través de este método de síntesis propuesto, se busca evaluar las propiedades fotocatalíticas del vanadato de bismuto resultante en la degradación de rodamina B en disolución acuosa por activación de la luz visible, además de que se evaluará el efecto que tiene el pH, la fuente de radiación y el suministro de O_2 sobre la actividad fotocatalítica del material.

EXPERIMENTACIÓN

Síntesis de $BiVO_4$

La síntesis del $BiVO_4$ se llevó a cabo mediante el método de coprecipitación. Para este propósito se partió de $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (Aldrich) y NH_4VO_3

(Productos Químicos Monterrey). Se pesaron cantidades estequiométricas de ambos reactivos y posteriormente se prepararon dos disoluciones por separado: a) 1.4975 g de $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ fueron disueltos en 100 mL de HNO_3 4 M a 70ºC.; b) 0.3610 g de NH_4VO_3 fueron disueltos en 100 mL de NH_4OH 2 M a 70ºC. La disolución del $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ fue goteada lentamente (5 mL/min) en la disolución del NH_4VO_3 con agitación vigorosa. El pH fue ajustado a ~ 9.0 utilizando NH_4OH 2 M. La suspensión fue mantenida en un baño de agua a 70 °C favoreciendo una lenta evaporación de solvente, hasta la formación de un sólido amarillo. Se realizó un tratamiento térmico a 200 °C con una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min, manteniendo la muestra a dicha temperatura durante 61 horas.

Para fines comparativos el $BiVO_4$ fue sintetizado adicionalmente por reacción en estado sólido. Para este propósito se partió de $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ y NH_4VO_3. Se pesaron cantidades estequiométricas de ambos reactivos y posteriormente se mezclaron en un mortero de ágata por espacio de 10 minutos con acetona para facilitar la homogeneización. Finalmente la mezcla de reactivos fue colocada en un horno eléctrico a 700 °C durante 64 horas.

Caracterización de $BiVO_4$

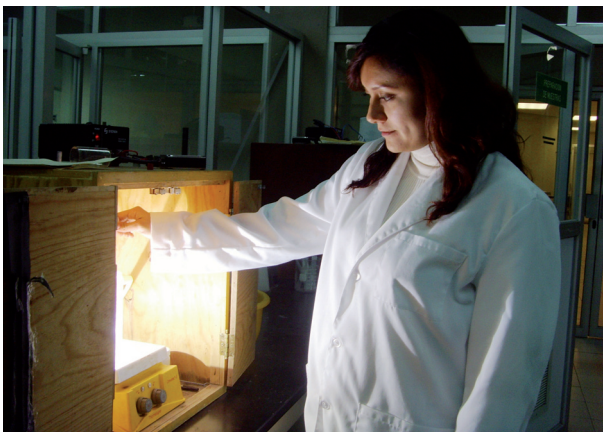
La caracterización estructural de las fases sintetizadas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-X en polvo, utilizando un difractómetro Bruker Advanced X-Ray Solutions D8 con radiación de Cu Kα (λ= 1.5418 Å), con detector de centelleo y filtros de níquel. Las mediciones se hicieron en un intervalo 2θ de 10º a 70º con un tamaño de paso de 0.05º y un tiempo de 0.05 segundos por cada paso.

Con la finalidad de conocer el mecanismo de descomposición térmica del precursor del $BiVO_4$ sintetizado por coprecipitación, así como los cambios asociados a ella, se emplearon de manera simultánea el análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA), para lo cual se utilizó un equipo TA Instruments modelo SDT Q600. El análisis se realizó con una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min bajo atmósfera de nitrógeno.

Para la medición de la banda de energía prohibida se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV/Vis con esfera de integración. Las mediciones se hicieron a partir de los espectros de absorción de energía contra longitud de onda obtenidos a partir del espectrofotómetro UV/Vis. La determinación del área superficial del $BiVO_4$ se llevó a cabo mediante la técnica de BET (Brunauer-Emmett-Teller) utilizando un equipo Quantachrome Instruments modelo AUTOSORB-1, en el cual se realizó la fisisorción con N_2 empleando celdas de 9 mm a 77 K, con un tiempo de desgasificación de 50 horas a 200 ºC para la muestra preparada por estado sólido y de 13 horas a 70 °C para la muestra preparada por coprecipitación.

Pruebas Fotocatalíticas

Los experimentos de fotocatálisis se realizaron tomando en cuenta los siguientes parámetros de referencia: concentración inicial de 5 mg/L de una disolución acuosa de rhB, una relación catalizador/volumen de disolución del colorante de 1 mg/mL (250 mg/250 mL) y una lámpara de xenón de 2100 lm. Para los experimentos que se realizaron con burbujeo de oxígeno se utilizó un flujo permanente de 257 mL/min. La metodología seguida para cada experimento de fotocatálisis ha sido detallada previamente.[3] Con la finalidad de determinar la influencia de diversos parámetros



en el proceso de degradación de rhB en disolución acuosa, bajo irradiación visible, se realizaron una serie de pruebas en las que se variaron el pH de la dispersión de rhB/$BiVO_4$, la fuente de irradiación y el suministro de O_2. La determinación del carbono orgánico total (TOC) se llevó a cabo mediante el método colorimétrico siguiendo el procedimiento descrito por HACH (método10129). Las mediciones fueron realizadas en un colorímetro marca HACH modelo DR890. La muestra se colocó en el reactor para su digestión durante 2 horas en un intervalo de temperatura de 103-105 ºC y se dejó enfriar 1 hora para su posterior análisis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓNES

Síntesis y Caracterización de $BiVO_4$

La síntesis del $BiVO_4$ mediante el método de coprecipitación produjo un polvo policristalino a 200 °C de una intensa coloración amarilla. Por otro lado, la muestra preparada por reacción en estado sólido a alta temperatura condujo a la obtención de un polvo cristalino de color naranja. Para seguir el proceso de formación del $BiVO_4$, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos-X en polvo de las muestras preparadas por ambos métodos de síntesis, como se muestra en la figura 3. El análisis de los patrones de difracción de rayos-X en polvo obtenidos de acuerdo a la base de datos (JCPDS No.14-0688, grupo espacial: I2/a), muestran que se obtuvo un polvo policristalino del $BiVO_4$ con estructura monoclínica por ambos métodos. En el patrón de difracción de rayos-X en polvo obtenido para ambas muestras no fue detectada ninguna reflexión correspondiente a otra fase o impureza.

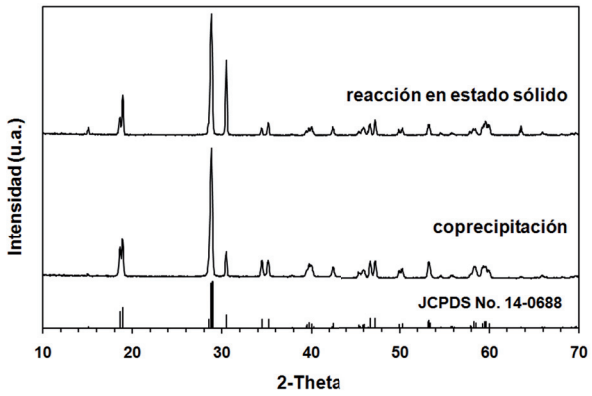


Fig.3. Patrón de difracción de rayos-X en polvo obtenido para el $BiVO_4$ sintetizado por el método de coprecipitación y por reacción en estado sólido a alta temperatura.

Con la finalidad de conocer el mecanismo de descomposición térmica del precursor del $BiVO_4$ sintetizado por coprecipitación se empleó el análisis simultáneo TGA-DTA. La figura 4 muestra la pérdida en peso en función de la temperatura para el precursor obtenido por el método de coprecipitación.

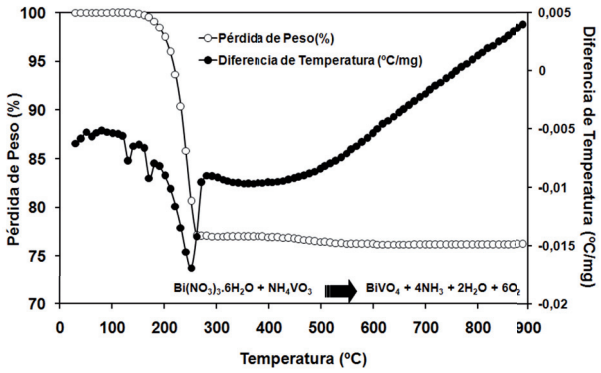


Fig. 4. Análisis térmico simultáneo TGA-DTA obtenido para el precursor de la fase $BiVO_4$ obtenido por el método de coprecipitación.

En el termograma se puede apreciar una significativa pérdida en peso para el precursor que inicia a los 140ºC y termina alrededor de los 270ºC. Esta pérdida en peso está asociada a la eliminación de agua, amoniaco y oxígeno. Lo anterior implica una pérdida en peso teórica del 23 % para la formación de la fase, la cual concuerda con lo observado experimentalmente. De acuerdo al termograma obtenido, la pérdida total en peso de la muestra tiene lugar alrededor de los 270 ºC indicando con ello la formación completa de la fase. Sin embargo la formación se puede realizar a temperaturas menores, dado que las condiciones del calentamiento en el análisis termogravimétrico y en la síntesis se llevan a cabo de manera dinámica y estática, respectivamente. No obstante, para que esto se pueda efectuar a menores temperaturas se requiere de un mayor tiempo en el tratamiento térmico de la muestra. El termograma diferencial obtenido para el precursor formado por el método de coprecipitación muestra cuatro picos endotérmicos a 60 ºC, 130 ºC, 170 ºC y 250 ºC, los cuales se pueden asociar con procesos físicos y químicos del subproducto nitrato de amonio y a la formación de $BiVO_4$ como lo hemos descrito anteriormente.[4]

El cálculo de la banda de energía prohibida del óxido se llevó a cabo mediante la técnica de espectroscopía de reflectancia difusa. Siguiendo este

procedimiento los valores de Eg obtenidos fueron de 2.31 eV (reacción en estado sólido) y 2.27 eV (coprecipitación).

La determinación del área superficial BET de los materiales sintetizados se realizó bajo las condiciones descritas en la sección experimental. Para el $BiVO_4$ sintetizado por el método por reacción en estado sólido se obtuvo un área superficial BET de 0.27 m^2/g y para el obtenido por el método de coprecipitación de 1.46 m^2/g.

Pruebas fotocatalíticas

La actividad fotocatalítica de $BiVO_4$ fue evaluada en la degradación de rodamina B en solución acuosa bajo irradiación de luz visible. La evolución temporal de la concentración del colorante durante el proceso de degradación es mostrada en la figura 5. Con la finalidad de descartar la degradación del colorante por un proceso de fotólisis, se realizó un experimento donde una solución de rhB fue irradiada en ausencia del fotocatalizador. Como se puede apreciar en la figura 5, la concentración de rhB permaneció constante en función del tiempo indicando que es indispensable la combinación fotocatalizador/radiación visible para eliminar al contaminante orgánico. Para evaluar el efecto del pH en la degradación de rhB se prepararon diferentes dispersiones fotocatalizador/solución de colorante ajustándolas a valores de pH = 4, 5, 8 y 10. El pH natural de la dispersión fue muy cercano a 6. Bajo estas condiciones de pH natural, y en presencia de $BiVO_4$ obtenido por coprecipitación, la coloración de la solución fue eliminada en un 60% después de 360 minutos de irradiación. Cuando se realizaron experimentos a diferentes valores de pH se observó un incremento en la velocidad de degradación de rhB conforme el pH fue más básico. En particular, este incremento fue significativo para el experimento realizado a pH =10. Así, luego de 300 minutos de irradiación la solución fue decolorada en un 99%. Este valor de pH resultó ser crítico, ya que experimentos realizados a valores de pH superiores no mostraron un incremento en la actividad fotocatalítica del $BiVO_4$.

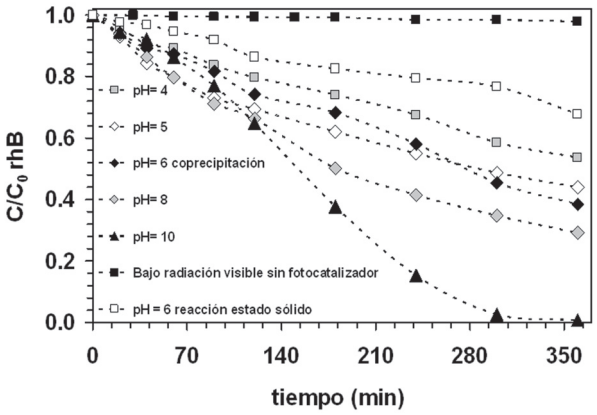


Fig. 5. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de su degradación fotocatalítica en presencia de $BiVO_4$ a diferentes valores de pH.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se eligieron las condiciones básicas de pH =10 para estudiar el efecto del O_2 disuelto en la dispersión fotocatalizador/solución de colorante. En la figura 6 se observa que el burbujeo de O_2 produce una decoloración de la solución en aproximadamente un 10% en ausencia del fotocatalizador. La presencia del fotocatalizador bajo estas condiciones experimentales incrementa notablemente la velocidad de degradación del colorante, alcanzándose una decoloración del mismo en un 99% luego de 180 minutos de irradiación.

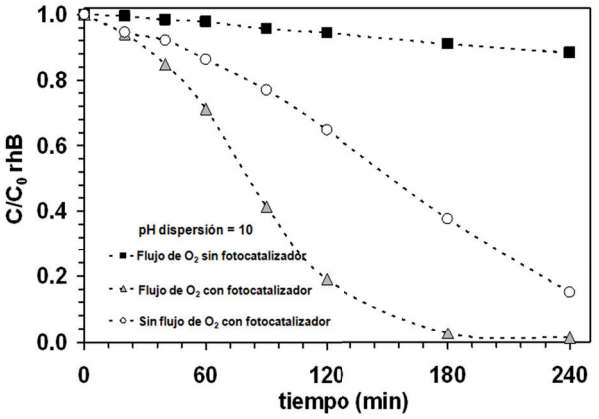


Fig. 6. Cambio en la concentración de rhB durante el curso de la irradiación con luz visible a pH= 10 y bajo distintas condiciones de oxígeno disuelto.

La evolución temporal de los espectros de absorción de la solución del colorante durante el proceso de degradación de rhB por la acción de $BiVO_4$ son mostrados en la figura 7. La banda principal de absorción de la rhB localizada a 554 nm es debido a la presencia de los 4 grupos etilos en la molécula del compuesto orgánico. A medida que la dispersión $BiVO_4$/rhB es irradiada con luz visible se observa una disminución en el valor de absorbancia en los espectros de absorción del colorante. La disminución de la banda principal de absorción del

colorante, sin que se observe algún desplazamiento de la misma hacia longitudes de onda cortas, revela aspectos importantes sobre el posible mecanismo de degradación de la rhB. La degradación de rhB puede ocurrir esencialmente mediante dos mecanismos competitivos: a) por el ataque de los radicales $OH^{\cdot}$ al anillo aromático lo que conduce a la degradación de la estructura de la rhB con la consecuente reducción de su banda de adsorción (mecanismo 2); o mediante una sucesiva de-etilación de los anillos aromáticos, lo que produce un marcado desplazamiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda corta a causa de la formación de diferentes intermediarios de reacción de-etilados de la rodamina B (mecanismo 1).[5]

De acuerdo con la evolución temporal de los espectros de absorción de la figura 7, es posible concluir que el mecanismo de degradación de la rhB ocurre mediante un ataque directo al anillo aromático de radicales $OH^{\cdot}$ (mecanismo 2), el cual predomina sobre el proceso de de-etilación de la molécula (mecanismo 1), véase figura 8. Este es un punto a resaltar, ya que una completa de-etilación de la molécula orgánica del colorante produce una completa decoloración de la solución de rhB pero no necesariamente su mineralización. Para elucidar este punto, se procedió a realizar un análisis del carbón orgánico total (TOC) en el curso de la reacción de degradación del colorante. Para este caso en particular, y con la finalidad de tener una mayor precisión en las mediciones del TOC, se utilizó una concentración inicial de 20 mg/L. El grado de mineralización alcanzado bajo estas condiciones experimentales fue del 40% después de 100 horas de irradiación con luz visible.

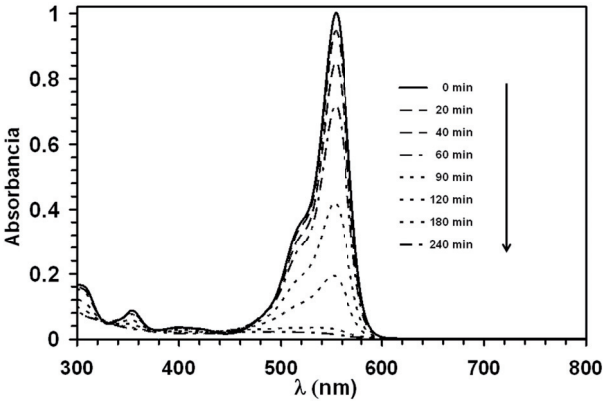


Fig. 7. Evolución temporal del espectro de absorción de la solución de rhB a medida que transcurre la reacción de fotodegradación.

Lo anterior indica que es posible la mineralización de rhB por acción del fotocatalizador $BiVO_4$. Hasta el momento no existen reportes en literatura sobre la capacidad de $BiVO_4$ para mineralizar colorantes orgánicos mediante un proceso fotocatalítico. Debido al alto valor del coeficiente de extinción molar de la rhB a 554 nm (8.8×10^4 M^{-1} cm^{-1}),[6] bastan pequeñas cantidades del colorante disueltas en agua para producir una marcada coloración. Por esta razón es común que concentraciones del orden de 5mg/L, o menores a ésta, sean utilizadas en procesos de tinción de productos industriales. Por tal motivo, la concentración de rhB utilizada en el seguimiento del TOC (20 mg/L) y su relativa fácil mineralización predicen una remoción eficiente de la misma en efluentes industriales.

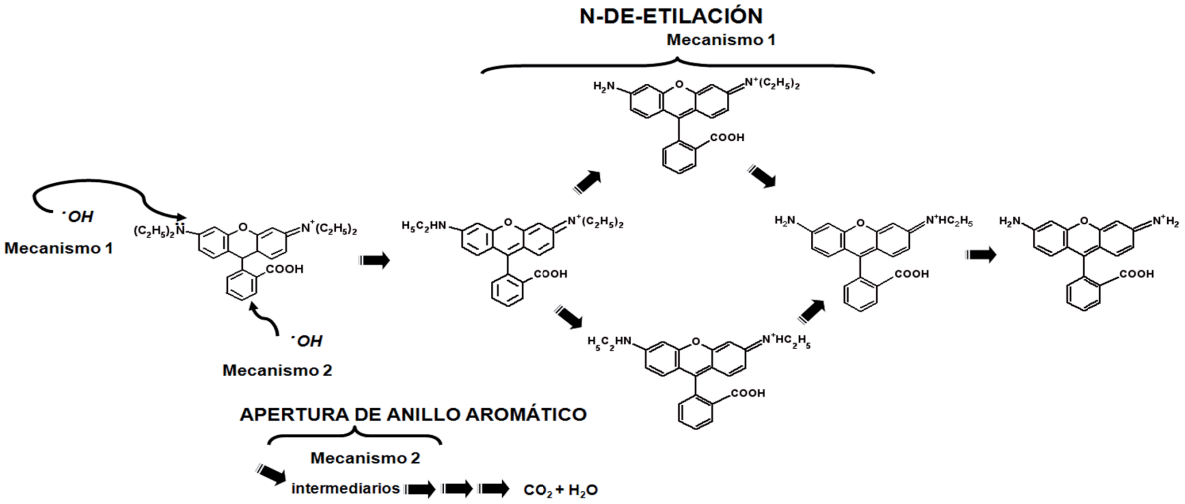


Fig. 8. Posibles mecanismos seguidos durante la fotodegradación de rhB.

Posibles mecanismos de degradación de rodamina B

La degradación de un colorante orgánico por irradiación de luz puede ocurrir esencialmente por tres mecanismos: a) mediante un proceso de fotólisis inducido por la energía proveniente de la fuente de radiación visible, b) por un proceso de fotosensitización donde la radiación visible excita electrones de los enlaces π de la molécula del colorante y éstos son inyectados en la banda de conducción del semiconductor con la consecuente oxidación del colorante, y c) mediante un proceso de fotocatálisis convencional donde la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor, por acción de la luz visible, produce sitios activos (huecos) para la oxidación del colorante. Como se observa en la figura 5, la solución de rhB es estable cuando se expone por períodos largos a la radiación visible. Esto implica que el proceso de fotólisis (a) tiene una contribución mínima en el proceso de degradación del colorante. La segunda opción es el proceso de fotosensitización (b). El colorante rhB es ampliamente conocido como un sensitizador de TiO_2 y otros óxidos.[7] El máximo de absorción de la rhB está localizado a 554 nm, por lo que la energía proveniente de la lámpara de Xe es suficiente para inducir el proceso de fotosensitización del colorante. Así, el proceso de degradación de la rhB por acción del fotocatalizador puede tener lugar principalmente por un proceso de fotosensitización. Esta afirmación se ve reforzada por experimentos realizados bajo radiación ultravioleta de 365 nm. Mientras que en los experimentos con luz visible la concentración de rhB decreció en un 62% luego de 180 minutos.; para los experimentos con luz UV y el mismo tiempo de irradiación la concentración del colorante sólo disminuyó en un 18%. Este resultado sugiere una contribución menor de un proceso fotocatalítico activado por separación de cargas en el semiconductor en el proceso de degradación del colorante (c). Por otro lado, se ha documentado previamente la alta ineficiencia del proceso de separación de cargas en el $BiVO_4$.[8] Así, el proceso de fotosensitización rhB durante la degradación por $BiVO_4$ puede ser descrito como:

$$rhB + h\nu \rightarrow rhB^* \quad (1)$$

$$BiVO_4 + rhB^* \rightarrow rhB^{+\blacksquare} + BiVO_4(e^-) \quad (2)$$

$$BiVO_4(e^-) + O_2 \rightarrow BiVO_4 + O_2^{-\bullet} \quad (3)$$

$$BiVO_4(e^-) + O_2^{-\bullet} + H^+ \rightarrow H_2O_2 \quad (4)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow {}^\bullet OH + OH^- \quad (5)$$

$$rhB + {}^\bullet OH \rightarrow \rightarrow \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (6)$$

De acuerdo con este mecanismo de degradación, el paso descrito por la ecuación 3 es favorecido por la presencia de O_2. En esta etapa, electrones en la superficie del fotocatalizador son removidos por el oxígeno para formar el radical superóxido. Esta reacción conduce a subsecuentes reacciones donde en algunas de ellas se forman radicales $OH^{\cdot}$. Como consecuencia de lo anterior, es entendible el hecho de que la presencia de O_2 favorece el proceso de degradación de rhB como fue observado en las dispersiones saturadas con O_2.

No obstante, el efecto positivo del pH alcalino en la reacción de degradación de rhB no puede ser explicado bajo el mecanismo de fotosensitización. Como fue mencionado anteriormente, cuando la dispersión rhB/fotocatalizador fue irradiada con luz UV se observó una pequeña contribución al proceso de degradación del colorante. Lo anterior sugiere que el mecanismo de fotocatálisis convencional (c) se lleva acabo simultáneamente al proceso de fotosensitización (b), aunque en menor proporción. Bajo la combinación de estos mecanismos, el pH alcalino de la dispersión promueve un proceso donde la separación de cargas en el semiconductor juega un papel importante en la actividad fotocatalítica del material. El mecanismo de degradación de rhB por el proceso de fotocatálisis heterogénea puede ser descrito por las siguientes ecuaciones:

$$2\ BiVO_4 + h\nu \rightarrow BiVO_4(h^+) + BiVO_4(e^-) \quad (7)$$

$$rhB + BiVO_4(h^+) \rightarrow rhB^{+\bullet} + BiVO_4 \quad (8)$$

$$H_2O + BiVO_4(h^+) \rightarrow {}^\bullet OH + H^+ + BiVO_4 \quad (9)$$

$$OH^- + BiVO_4(h^+) \rightarrow {}^\bullet OH + BiVO_4 \quad (10)$$

$$BiVO_4(e^-) + O_2 \rightarrow BiVO_4 + O_2^{-\bullet} \quad (11)$$

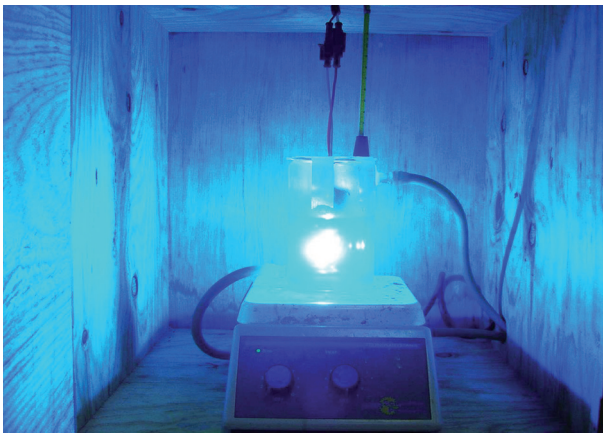
$$BiVO_4(e^-) + O_2^{-\bullet} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet + BiVO_4 \quad (12)$$

Debido al valor de la banda de energía prohibida, Eg, del $BiVO_4$ (2.3 eV) la energía requerida para activar el proceso descrito en la ecuación 7 puede ser aportada tanto por la fuente de radiación visible como UV de acuerdo a las condiciones experimentales empleadas. Obsérvese que siguiendo este mecanismo, el paso descrito en la ecuación 10 se ve favorecido

por la presencia de iones hidróxido en solución. Conforme el pH de la dispersión se incrementa, una mayor concentración de iones hidróxidos son incorporados a la superficie del fotocatalizador. La adsorción de iones hidróxido en la superficie de $BiVO_4$ permite la oxidación de los iones por reacción directa con los huecos generados (h^+) en la banda de valencia del semiconductor (ecuación 10). Como producto de esta reacción, son formados radicales hidroxilos ($OH^{\cdot}$) los cuales actúan como oxidantes de moléculas orgánicas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador. En este sentido, los iones hidróxido actúan como eficientes trampas de los huecos fotogenerados como producto de la separación de cargas en el semiconductor inducidas por la irradiación con radiación de longitud de onda apropiada. De igual manera, el mecanismo de fotocatálisis heterogénea se ve favorecido por la presencia de O_2 disuelto como lo indica la ecuación 11.

CONCLUSIONES

El óxido $BiVO_4$ fue sintetizado por el método de coprecipitación y caracterizado por técnicas experimentales convencionales. La actividad fotocatalítica del material fue evaluada en la reacción de degradación de rodamina B en disolución acuosa bajo irradiación visible. El material mostró capacidad para la decoloración de la solución de rodamina B y, más aún, para la mineralización del colorante según los análisis de contenido de carbón orgánico total. El efecto de variables en el proceso de degradación del colorante como O_2 disuelto, fuente de irradiación y pH fue evaluado. Los resultados muestran que el O_2 actúa como un eficiente secuestrador de electrones en el proceso de fotosensitización. De igual manera, los iones hidróxido actúan como trampa de huecos y promueven la degradación de rodamina B por un proceso de fotocatálisis heterogénea.



REFERENCIAS

1. S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, Catalysis Today 147 (2009) 1-59.
2. A. Kudo, K. Ueda, H. Kato, I. Mikami, Photocatalytic O_2 evolution under visible light irradiation on $BiVO_4$ in aqueous $AgNO_3$ solution, Catalysis Letters 53 (1998) 229-230.
3. A. Martínez-de la Cruz, S. Obregón Alfaro, Synthesis and characterization of nanoparticles of α-$Bi_2Mo_3O_{12}$ prepared by co-precipitation method: Langmuir adsorption parameters and photocatalytic properties with rhodamine B, Solid State Sciences 11 (2009) 829-835.
4. S. Obregón Alfaro, Tesis de Maestría: Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxidos de los sistemas Bi_2O_3-MoO_3 y Bi_2O_3-WO_3 para la degradación fotocatalítica de rodamina B bajo luz visible, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL (2009).
5. C. Chen, W. Zhao, J. Li, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, Formation and identification of intermediates in the visible-light-sssisted photodegradation of sulforhodamine-B dye in aqueous TiO_2 dispersion, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 3604-3611.
6. J.M. Wu, T.W. Zhang, Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure J. Photochem. Photobiol. A 162 (2004) 171-177.
7. M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production Renew. Sust. Energ. Rev. 11 (2007) 401-425.
8. L. Ge, Synthesis and characterization of novel visible-light-driven Pd/$BiVO_4$ composite photocatalysts, Mater. Lett. 62 (2008) 926-928.