

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**

**ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Evaluación de la Degradación de Fenol Mediante Fotelectrocatalisis  
Empleando un Fotoánodo de Oxiyoduro de Bismuto Soportado en  
Diamante Dopado con Boro (BiOI/BDD)**

**Disertación previa a la obtención del título de Químico (a)**

**Autor:** Marjorie Estefanía Pazmiño Dávalos

Quito, 2022

## CERTIFICACIÓN

Certifico que la Disertación de Licenciatura en Ciencias Químicas de la Srta. Marjorie Estefanía Pazmiño Dávalos ha sido concluida de conformidad con las normas establecidas; por lo tanto, puede ser presentada para la calificación correspondiente.

---

Dr. Patricio Espinoza Montero

Director de Disertación

Quito, 10 de junio del 2022

## **DEDICATORIA**

A mis padres, mi mayor apoyo e inspiración, este logro es por y para ustedes.

A toda mi familia, en especial a mis abuelitos, por su constante consejo.

A mi abuelita, Zoila Albuja, que ahora se encuentra en el cielo, cuidándome.

A mí, por saber superar cada día los retos durante toda la vida universitaria y lograr alcanzar un objetivo más en mi vida.

*Marjorie Estefanía Pazmiño Dávalos*

## **AGRADECIMIENTO**

A Dios, por fortalecerme en cada momento de adversidad.

A mis padres Henry y Sandra y mi hermano Alan, por su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida, por su ejemplo constante de trabajo y esfuerzo y por enseñarme a nunca rendirme para poder alcanzar los sueños que me propongo.

Al Dr. Patricio Espinoza y a la Ing. Paulina Alulema, por su confianza y constante apoyo ante los retos planteados durante el desarrollo de este trabajo. Gracias por su paciencia, consejos y por compartir sus conocimientos y experticia que han aportado a un crecimiento personal y profesional.

Al Grupo de Investigación en Electroquímica Fundamental y Aplicada de la PUCE (GEFA-PUCE). Gracias a todos quienes aportaron con sus conocimientos para el desarrollo de este trabajo de disertación, además de su confianza y amistad.

Al personal técnico del Centro de Estudios Aplicados (CESAQ – PUCE). Gracias por su apoyo y colaboración.

A todos mis amigos y amigas que han compartido conmigo esta etapa, gracias por su confianza y amistad. Mi eterna gratitud y admiración.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>CERTIFICACIÓN</b> .....	<b>I</b>
<b>Dedicatoria</b> .....	<b>II</b>
<b>AGRADECIMIENTO</b> .....	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE CONTENIDOS</b> .....	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>V</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>1. Resumen</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Abstract</b> .....	<b>2</b>
<b>3. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	<b>7</b>
4.1 OBJETIVO GENERAL .....	7
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	7
<b>5. METODOLOGÍA</b> .....	<b>8</b>
5.1 ETAPA 1: OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL FENOL .....	8
5.1.1 Condiciones iniciales del reactor electroquímico .....	9
5.1.2 Determinación de la densidad de corriente óptima para el proceso de oxidación electroquímica.....	9
5.1.3 Estudio de Cinética Química de la Densidad de Corriente óptima para el proceso de oxidación electroquímica. ....	10
5.1.4 Estudio de la Demanda Química de Oxígeno a la densidad de corriente óptima para el proceso de oxidación electroquímica. ....	11
5.2 ETAPA 2: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL FOTOÁNODO .....	11
5.2.1 Limpieza del electrodo de soporte (BDD) .....	11
5.2.2 Preparación del fotoánodo de BiOI/BDD. ....	11
5.2.3 Caracterización electroquímica del fotoánodo .....	12
5.3 ETAPA 3: DEGRADACIÓN DE FENOL POR FOTOELECTROCATÁLISIS CON EL FOTOÁNODO DE BiOI/BDD EN OSCURIDAD E IRRADIADO CON LUZ VISIBLE. ....	13
5.3.1 Condiciones del reactor electroquímico a tomar para el proceso de fotoelectrocatalisis. ....	13
5.3.2 Determinación de la densidad de corriente óptima para el proceso de fotoelectrocatalisis. ..	14
5.3.3 Estudio de Cinética Química de la Densidad de Corriente óptima para el proceso de fotoelectrocatalisis. ....	14
5.3.4 Estudio de la DQO de la densidad de corriente óptima para el proceso de fotoelectrocatalisis. ....	15
.....	15
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>16</b>

6.1	EXPERIMENTOS DE DEGRADACIÓN DEL FENOL POR OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	16
6.1.1	Estudio de la corriente óptima para el proceso de OE. ....	16
6.1.2	Estudio de cinética de las densidades de corriente óptimas por el proceso de OE.....	17
6.1.3	Estudio de la mineralización del fenol mediante DQO para la densidad de corriente óptima 2,22 mA cm <sup>-2</sup> por el proceso de OE.....	20
6.2	CARACTERIZACIÓN DEL FOTOÁNODO DE BiOI/BDD TRAVÉS DE VOLTAMPEROMETRÍA Y CRONOAMPEROMETRÍA.....	21
6.3	DEGRADACIÓN DE FENOL POR FOTOELECTROCATÁLISIS.....	25
6.3.1	Estudio de la corriente óptima para el proceso de FEC.....	25
6.3.2	Estudio de cinética química en oscuridad e irradiación de luz visible por FEC con el electrodo de BiOI/BDD.....	26
6.3.3	ESTUDIO DE LA MINERALIZACIÓN DEL FENOL MEDIANTE DQO PARA LA DENSIDAD DE CORRIENTE ÓPTIMA 1,78 MA CM <sup>-2</sup> POR EL PROCESO DE FOTOELECTROCATÁLISIS EN OSCURIDAD Y EN PRESENCIA DE LUZ VISIBLE.....	29
6.4	COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS ENTRE LOS PROCESOS DE OE, FEC EN OSCURIDAD Y FEC EN LUZ VISIBLE.....	30
7.	CONCLUSIONES .....	34
8.	RECOMENDACIONES.....	35
9.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	36
10.	ANEXOS.....	38

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Cálculo del consumo energético para cada densidad de corriente óptima estudiada.....	18
Tabla 2.	Cálculo del consumo energético para la densidad de corriente 1,78 mA cm <sup>-2</sup> en el proceso de fotoelectrocatalisis tanto en oscuridad como en presencia de luz visible.....	27
Tabla 3.	Datos obtenidos del estudio de densidad de corriente vs potencial de ánodo para poder definir la densidad de corriente óptima a utilizar en el estudio de oxidación electroquímica.....	38
Tabla 4.	Datos obtenidos de las concentraciones obtenidas en las repeticiones 1 y 2 de la degradación del fenol a 1.67 mA cm <sup>-2</sup> , concentración promedio de los valores obtenidos de fenol degradado, ln de la concentración de fenol promedio, porcentaje de degradación obtenido para cada tiempo estudiado en el proceso de oxidación electroquímica.....	39
Tabla 5.	Datos obtenidos de las concentraciones obtenidas en las repeticiones 1 y 2 de la degradación del fenol a 2,22 mA cm <sup>-2</sup> , concentración promedio de los valores obtenidos de fenol degradado, ln de la concentración de fenol promedio, porcentaje de degradación obtenido para cada tiempo estudiado en el proceso de oxidación electroquímica.....	40
Tabla 6.	Datos obtenidos de las concentraciones obtenidas en las repeticiones 1 y 2 de la degradación del fenol a 2,78 mA cm <sup>-2</sup> , concentración promedio de los valores obtenidos de fenol degradado, ln de la concentración de fenol promedio, porcentaje de degradación obtenido para cada tiempo estudiado en el proceso de oxidación electroquímica.....	40

Tabla 7. Datos obtenidos para el proceso de DQO para la densidad de corriente óptima 2,22 mA cm <sup>-2</sup> mediante el proceso de oxidación electroquímica.....	41
Tabla 8. Datos obtenidos del estudio de densidad de corriente vs potencial de ánodo para poder definir la densidad de corriente óptima a utilizar en el estudio de fotoelectrocatalisis.....	42
Tabla 9. Datos obtenidos de las concentraciones obtenidas en las repeticiones 1 y 2 de la degradación del fenol a 1,78 mA cm <sup>-2</sup> , concentración promedio de los valores obtenidos de fenol degradado, ln de la concentración de fenol promedio, porcentaje de degradación obtenido para cada tiempo estudiado en el proceso de fotoelectrooxidación en oscuridad.....	44
Tabla 10. Datos obtenidos de las concentraciones obtenidas en las repeticiones 1 y 2 de la degradación del fenol a 1,78 mA cm <sup>-2</sup> , concentración promedio de los valores obtenidos de fenol degradado, ln de la concentración de fenol promedio, porcentaje de degradación obtenido para cada tiempo estudiado en el proceso de fotoelectrooxidación con irradiación de luz visible.....	44
Tabla 11. Datos obtenidos para el proceso de DQO para la densidad de corriente óptima 1,78 mA cm <sup>-2</sup> mediante el proceso de fotoelectrocatalisis en oscuridad. ....	45
Tabla 12. Datos obtenidos para el proceso de DQO para la densidad de corriente óptima 1,78 mA cm <sup>-2</sup> mediante el proceso de fotoelectrocatalisis en presencia de luz visible. ....	46

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del fenol. ....	3
Figura 2. Mecanismo general de la fotoelectrocatalisis de contaminantes en agua con la aplicación de un electrodo semiconductor de tipo n. Elaborado por: Kusmierek, 2020.....	5
Figura 3. Esquema de la celda empleada en la degradación de fenol a través de oxidación electroquímica.....	9
Figura 4. Esquema de la celda empleada en la degradación de fenol a través de fotoelectrocatalisis. ..	13
Figura 5. Estudio de corriente óptima para el proceso de oxidación electroquímica en BDD (9 cm <sup>2</sup> ). V = 40 mL. C <sub>Fenol</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	16
Figura 6. Estudio de la degradación del fenol en las densidades de corriente óptimas por el proceso de oxidación electroquímica con BDD (9 cm <sup>2</sup> ). V = 40 mL. C <sub>Fenol</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	17
Figura 7. Estudio del porcentaje de degradación de las densidades de corriente óptimas por el proceso de oxidación electroquímica con BDD (9 cm <sup>2</sup> ). V = 40 mL. C <sub>Fenol</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	18
Figura 8. Estudio de cinética de degradación de las densidades de corriente óptimas por el proceso de oxidación electroquímica con BDD (9 cm <sup>2</sup> ). V = 40 mL. C <sub>Fenol</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	19
Figura 9. Estudio de la mineralización del fenol mediante DQO (mg L <sup>-1</sup> ) por el proceso de oxidación electroquímica con BDD (9 cm <sup>2</sup> ). V = 40 mL. C <sub>Fenol</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	21
Figura 10. a) Voltamperograma del BDD sin modificar y modificado en 2 mmol L <sup>-1</sup> K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] y K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] en KCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> a 0,5 V/s. b) Respuesta de fotocorriente del BDD y el fotoánodo de BiOI/BDD en 2 mmol L <sup>-1</sup> K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] y K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] en KCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> obtenida por cronoamperometría.....	22
Figura 11. Voltamperograma del ánodo de BDD y el fotoánodo de BiOI/BDD en 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y fenol (100 mg L <sup>-1</sup> ) .....	23
Figura 12. Caracterización del ánodo de BDD y el fotoánodo de BiOI/BDD en Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y fenol por cronoamperometría.....	24

<b>Figura 13.</b> Estudio de corriente óptima para el proceso de fotoelectrocatalisis en BDD (9 cm <sup>2</sup> ). V = 40 mL. C <sub>Fenol</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	25
<b>Figura 14.</b> Estudio de la degradación del fenol en las densidades de corriente óptimas por el proceso de fotoelectrocatalisis con BDD (9 cm <sup>2</sup> ). V = 40 mL. C <sub>Fenol</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	26
<b>Figura 15.</b> Estudio del porcentaje de degradación de las densidades de corriente óptimas por el proceso de fotoelectrocatalisis con BiOI/BDD (9 cm <sup>2</sup> ). V = 40 mL. C <sub>Fenol</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	27
<b>Figura 16.</b> Estudio de cinética de degradación de la densidad de corriente óptima por el proceso de fototelectrocatalisis con BiOI/BDD (9 cm <sup>2</sup> ). V = 40 mL. C <sub>Fenol</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	28
<b>Figura 17.</b> Estudio de la mineralización del fenol mediante DQO (mg L <sup>-1</sup> ) por el proceso de fotoelectrocatalisis a 1,78 mA cm <sup>-2</sup> con BiOI/BDD (9 cm <sup>2</sup> ). V = 40 mL. C <sub>Fenol</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	29
<b>Figura 18.</b> Estudio del porcentaje de mineralización (%) mediante DQO para el proceso de fotoelectrocatalisis a 1,78 mA cm <sup>-2</sup> con BiOI/BDD (9 cm <sup>2</sup> ). V = 40 mL. C <sub>Fenol</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup> , 0,1 mol L <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	30

## 1. RESUMEN

En este trabajo, se propuso estudiar la degradación y mineralización de fenol mediante oxidación electroquímica (OE) y fotoelectrocatalisis (FEC) en oscuridad y presencia de luz visible, empleando un electrodo de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés) para la EO y un electrodo de BDD modificado con oxyoduro de bismuto (BiOI) como fotoánodo mediante FEC. El estudio se dividió en tres etapas: i) se degradó una muestra sintética de fenol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) en medio acuoso mediante OE empleando un ánodo de BDD; ii) se preparó el fotoánodo BiOI/BDD mediante la técnica de electrodeposición y se estudió el comportamiento electroquímico del mismo mediante voltametría cíclica y rspuestas de fotocorinte; iii) se degradó la muestra sintética de fenol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) en medio acuoso mediante FEC empleando el BiOI/BDD en oscuridad e irradiación de luz visible. Se logró una degradación del fenol del 71,86% y una mineralización del 54,29% de acuerdo con la DQO. Mientras que, por OE en BDD se alcanzó un 81,59 % de degradación y un 65,63% de mineralización por DQO, en 120 min de tratamiento. Se concluyó que la modificación del ánodo de BDD con BiOI conllevó a una disminución en la actividad electroquímica y catalítica del fotoánodo en comparación con el BDD. Además, con respecto a las pruebas de degradación de fenol, el proceso de FEC en irradiación de luz visible es menos eficiente que la OE.

**Palabras Clave:** Electrodo de Diamante Dopado con Boro, Fenol, Fotoelectrocatalisis, Oxidación Electroquímica, Oxyoduro de Bismuto.

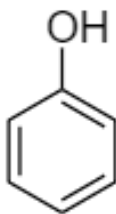
## 2. ABSTRACT

In this work, it was proposed to study the degradation and mineralization of phenol by electrochemical oxidation (EO) and photoelectrocatalysis (PEC) in the dark and in the presence of visible light, using a boron-doped diamond (BDD) electrode to EO and a BDD modified with bismuth oxyiodide (BiOI) as photoanode by PEC. The study was divided into three stages: i) a synthetic sample of phenol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) was degraded in aqueous medium by EO using a BDD anode; ii) the BiOI/BDD photoanode was prepared using the electrodeposition technique and its electrochemical behavior was studied using cyclic voltammetry and photocurrent responses; iii) the synthetic phenol sample ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) was degraded in aqueous medium by PEC using BiOI/BDD in the dark and irradiation with visible light. A phenol degradation of 71.86% and a mineralization of 54.29% were achieved according to the chemical oxygen demand (COD). While, by EO in BDD, 81.59% degradation and 65.63% mineralization by COD were reached, in 120 min of treatment. It was concluded that the modification of the BDD anode with BiOI led to a decrease in the electrochemical and catalytic activity of the photoanode compared to BDD. Furthermore, with respect to phenol degradation tests, the PEC process under visible light irradiation is less efficient than OE.

**Keywords:** Boron Doped Diamond Electrode, Phenol, Photoelectrocatalysis, Electrochemical Oxidation, Bismuth Oxyiodide.

### 3. INTRODUCCIÓN

El fenol es un compuesto orgánico que es liberado al ambiente como desecho de su amplio uso industrial como: petrolera, alimentos, plásticos, medicinas, resinas, colorantes y policarbonatos, entre otros. Por esta razón, el fenol es considerado uno de los contaminante más comunes presente en las aguas residuales domésticas, industriales y agrícolas, y del mismo modo, su presencia se ha detectado en el aire y suelo. Existen tres vías principales para el contacto de los seres humanos con el fenol: respirar aire contaminado, contacto de la piel con productos que contienen fenol o la ingestión del mismo a través de alimentos o agua potable (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2008). El fenol posee una estructura fundamental de benceno, un anillo aromático de seis átomos de carbono, Figura 1. La molécula de benceno es más estable que los compuestos de cadena simple o alifáticos debido a su menor reactividad. La reactividad de las moléculas que contienen al benceno y los cambios en su estructura otorgan a esta familia de compuestos un especial interés en términos de biodegradabilidad (Rodríguez, 2003).



*Figura 1. Estructura química del fenol.*

Los fenoles son tóxicos para las células de los organismos vivos. En animales de experimentación se ha demostrado que una ingesta prolongada de fenoles produce cambios en la piel, los pulmones, el hígado, las membranas mucosas, el esófago y los riñones. En el caso del hombre, la penetración de fenol a través de la piel, causa oscurecimiento y debilitamiento de los músculos. Dosis letales provocan cambios estructurales y funcionales en el cerebro, necrosis del hígado y enfisema. Las intoxicaciones por compuestos fenólicos expresan una sintomatología basada en dolor de cabeza, sequedad de garganta, disnea, náuseas, vómitos, diarrea. El fenol y sus derivados también muestran un efecto mutagénico por la desunión de la hélice del ADN, la inhibición de la síntesis de ADN en las células humanas, la inducción de

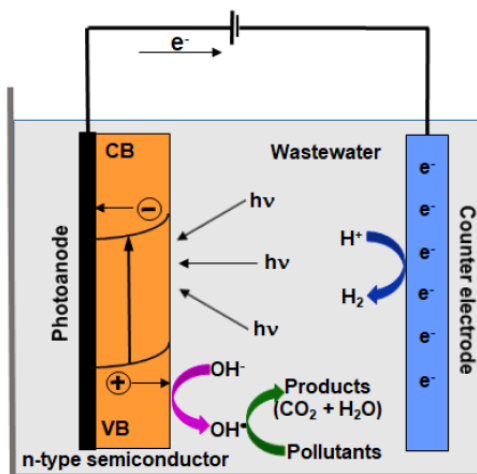
mutaciones genéticas, aberraciones cromosómicas y formaciones aneuploides (Bukowska & Kowalska, 2003).

En este contexto, los procesos avanzados de oxidación (PAO) surgen como una alternativa efectiva para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. Los PAO poseen una gran capacidad de mineralizar compuestos orgánicos. Además, la mayoría de los reactivos utilizados en los POA resultan ser inocuos, por lo que, no generan desechos tóxicos luego del tratamiento en condiciones de laboratorio (Antinao, 2018).

El principio de acción de los PAO para alcanzar la degradación de los contaminantes orgánicos depende de la generación de radicales libres reactivos. Las especies de radicales libres son átomos o moléculas que poseen uno o más electrones desapareados, como el radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), el radical hidroperoxilo ( $HO_2^{\cdot}$ ), el radical hidroxilo ( $\cdot OH$ ) y el radical alcoxilo ( $RO\cdot$ ). Entre estos diversos radicales, el  $\cdot OH$  juega un papel importante en los PAO para el tratamiento de aguas residuales, ya que sus altos potenciales estándar de 2,8 V frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH) en medios ácidos y 1,55 V frente al ENH en medio alcalino, permite degradar al contaminante al transformarlo en un compuesto más biodegradable. El proceso de degradación de los contaminantes orgánicos mediante  $\cdot OH$  se produce cuando estos reaccionan con las moléculas del contaminante en reacciones de adición o abstracción de átomos que conducen a la descomposición de los contaminantes, e independientemente de cómo se forme el radical, la presencia de captadores de radicales en el agua puede inhibir las reacciones en cadena, y algunos iones como por ej.,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ , entre otros. Además, el  $\cdot OH$  al ser altamente reactivo y no selectivo puede oxidar y mineralizar numerosos compuestos peligrosos en  $CO_2$  y  $H_2O$ . Entre las PAO se encuentran: oxidación electroquímica, fotocatalítica, proceso Fenton, ozonización, y recientemente se ha estudiado la fotoelectrocatalisis (FEC) (Wang y Xu, 2012).

La FEC al ser una tecnología muy reciente y novedosa, existe escasos reportes de su aplicación en aguas reales. No obstante, gracias al amplio desarrollo en el área de materiales semiconductores esta tecnología ha tomado ventaja durante transcurso de los años. La FEC es una combinación de fotocatalisis heterogénea y una perturbación de potencial, la cual consiste en aplicar una perturbación de potencial o corriente a un sustrato conductor (electrodo)

modificado con un semiconductor (fotocatalizador) en presencia de luz (dígual o mayor energía que la banda prohibida del fotocatalizador). El electrodo modificado con el semiconductor se le conoce como fotoánodo (Kusmierek, 2020).



**Figura 2.** Mecanismo general de la fotoelectrocatalisis de contaminantes en agua con la aplicación de un electrodo semiconductor de tipo n. Elaborado por: Kusmierek, 2020.

El mecanismo de trabajo del proceso de fotoelectrocatalisis se muestra en la Figura 2, donde los electrones de la banda de valencia del fotocatalizador son excitados por la radiación de luz y transferidos a la banda de conducción, generando pares electron/hueco ( $e^-/h^+$ ), los cuales tienden a recombinarse. Con el fin de evitar la recombinación de los  $e^-/h^+$  en la FEC, el potencial aplicado al electrodo transfiere los  $e^-$  a través del circuito externo hacia el cátodo, mientras que los  $h^+$  fotogenerados se acumulan en el ánodo. Así, se garantiza una disminución significativa de la tasa de recombinación de los  $e^-/h^+$ . De la misma forma, los  $h^+$  en la banda de valencia del semiconductor oxidan el agua para generar el  $\cdot\text{OH}$ , los cuales reaccionan con los contaminantes de manera rápida y efectiva provocando un aumento en la eficiencia de degradación fotocatalítica de los contaminantes evaluados (Kusmierek, 2020).

En la FEC, el estudio de semiconductores con actividad fotocatalítica en presencia de luz visible es un campo nuevo. Entre estos materiales, se destacan los oxihaluros de bismuto ( $\text{BiOX}$ ,  $X = \text{Cl, Br, I}$ ). Los oxihaluros de bismuto son compuestos semiconductores ternarios que cristalizan en una estructura de tipo matlockita, posee un arreglo de capas característico que

consiste en una lámina de  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{+2}$  intercaladas por una doble pila de átomos de halógeno  $\text{X}^{2-}$  (Badillo Campos, 2017). Los BiOX son eficientes descomponiendo compuestos contaminantes en moléculas no tóxicas, debido a su alta actividad fotocatalítica. Característica que se debe a sus estructuras cristalinas abiertas, propiedades ópticas y band gap específicos. Estas características, convierten a los BiOX en compuestos atractivos para aplicaciones en remediación ambiental (Ye et al., 2014).

En el trabajo reportado por Ye et al., (2014), se analizaron varias muestras de BiOX aplicados a la eliminación eficiente de diversos contaminantes en agua o aire a través de la degradación fotocatalítica (DFC), el BiOCl exhibió la mejor actividad fotocatalítica bajo luz ultravioleta superando incluso el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en la degradación fotocatalítica de colorantes. Por otro lado, el BiOI y BiOBr demostraron una elevada actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos en presencia de luz visible; y una apropiada oxidación y reducción fotocatalítica bajo irradiación de espectro de luz completo.

Con base a lo anterior, en este trabajo de disertación se propone evaluar la degradación de fenol mediante FEC empleando un fotoánodo de BDD modificado con oxiyoduro de bismuto (BiOI/BDD). Primero, se aplicará un ánodo de BDD para la degradación del fenol en medio acuoso mediante el proceso de oxidación electroquímica. Además, se construirá un fotoánodo compuesto por un electrodo de diamante dopado con boro (BDD) modificado con oxiyoduro de bismuto (BiOI) y se estudiará el comportamiento electroquímico del mismo mediante voltametría cíclica y cronoamperometría. Finalmente, el fotoánodo BiOI/BDD preparado se aplicará en la degradación de fenol a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  en medio acuoso mediante fotoelectrocatalisis en oscuridad y con irradiación de luz visible.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la degradación de fenol mediante fotoelectrocatalisis empleando un fotoánodo de BDD modificado con oxiyoduro de bismuto (BiOI/BDD).

### **4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estudiar la degradación de fenol en medio acuoso mediante electro-oxidación avanzada empleando un ánodo de diamante dopado con boro (BDD) para determinar las condiciones iniciales de trabajo.
- Estudiar el comportamiento electroquímico del fotoánodo BiOI/BDD mediante la técnica de voltametría cíclica en presencia y ausencia de luz visible.
- Degradar fenol en medio acuoso mediante FEC empleando un fotoánodo de BiOI/BDD en oscuridad y en presencia de luz visible.

## 5. METODOLOGÍA

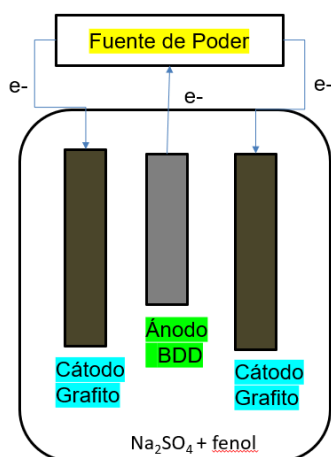
La metodología de investigación se estudió con base a los objetivos específicos planteados en este trabajo. Por lo que, la metodología se dividió en tres etapas:

- i) Degradación de fenol en medio acuoso mediante OE empleando un electrodo de BDD.
- ii) Preparación y caracterización del fotoánodo de BiOI/BDD.
- iii) Degradación de fenol en medio acuoso mediante FEC empleando un fotoánodo de BiOI/BDD en oscuridad e irradiación de luz visible.

Los reactivos utilizados fueron  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (al 98%),  $\text{KCl}$  (al 98%),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (al 99%),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (al 99%),  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$  (al 99%),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (al 98%),  $\text{KI}$  (al 98%) todos de la marca SIGMA ALDRICH. También se utilizaron p-benzoquinona (donada por el Dr. Patricio Espinoza), agua destilada y agua ultrapura (donada por la Universidad San Francisco de Quito).

### 5.1 Etapa 1: Oxidación electroquímica del Fenol

En esta etapa se estudió la degradación de fenol con el electrodo de BDD sin modificación. El propósito de esta etapa fue encontrar las condiciones óptimas para la degradación de fenol mediante oxidación electroquímica. Se utilizó 40 mL de una muestra sintética de fenol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito de estudio y un reactor electroquímico de 50 mL de capacidad, provisto de un electrodo BDD o BiOI/BDD como ánodo y dos cátodos de grafito, separados 0,5 cm de distancia. El reactor se acopló a una fuente de poder GW INSTEK SPS 36 V 10 A. La Figura 3 muestra un esquema de la celda empleada para los ensayos experimentales de degradación de fenol a través del proceso de oxidación electroquímica.



**Figura 3.** Esquema de la celda empleada en la degradación de fenol a través de oxidación electroquímica.

### 5.1.1 Condiciones iniciales del reactor electroquímico

Se preparó 50 mL de muestra sintética de fenol de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  la cual se almacenó en oscuridad. La conductividad de la solución se mantuvo entre 10 a  $12 \text{ mS cm}^{-2}$  y el pH de trabajo en todos los ensayos fue cercano a 6.

El área de trabajo del ánodo de BDD fue de  $9 \text{ cm}^2$ ; previo a cada uso se realizó una limpieza electroquímica con  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  a 50 mA durante 30 min para eliminar impurezas de los electrodos. En todos los ensayos de degradación, la solución se agitó a aproximadamente 600 rpm en un agitador magnético para favorecer la transferencia de masa en el reactor.

### 5.1.2 Determinación de la densidad de corriente óptima para el proceso de oxidación electroquímica.

Con las condiciones de trabajo establecidas y con base a la respuesta obtenida por voltametría cíclica en BDD con respecto al fenol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  de la sección 5.2, se definió el rango de trabajo de potencial anódico para el estudio de corriente óptima. Para definir la densidad de corriente óptima, se analizó el potencial anódico correspondiente a cada densidad de corriente estudiada, y se graficó estos datos (Densidad de

corriente  $\text{mA cm}^{-2}$  vs.  $E$  ánodo). Con los resultados obtenidos de esta gráfica, se definieron 3 densidades de corriente (Espinoza-Montero et al., 2013) para estudiar su cinética química.

### **5.1.3 Estudio de Cinética Química de la Densidad de Corriente óptima para el proceso de oxidación electroquímica.**

Durante los ensayos experimentales de la degradación de fenol por OE, se controló el potencial del ánodo ( $E_{\text{ánodo}}$ ) y del reactor electroquímico ( $E_{\text{celda}}$ ). El valor del potencial del ánodo debe estar dentro de la ventana de potencial de trabajo del electrodo, para evitar la formación de  $\text{O}_2$  (Sillanpää & Shestakova, 2017), mientras que el potencial de celda permite determinar el consumo de energía eléctrica para cada densidad de corriente definida (Brillas & Martínez-Huitle, 2015). Para controlar el potencial (en voltios) se acopló un multímetro; el  $E_{\text{celda}}$  se midió entre el ánodo y el cátodo, y el  $E_{\text{ánodo}}$  se midió entre el ánodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Una vez determinadas las 3 densidades de corriente óptimas para el estudio de degradación del fenol, se realizó el estudio de cinética para las mismas. Se tomaron alícuotas cada 20 min, durante los 120 min que duró la degradación del fenol por el proceso oxidación electroquímica. A continuación, se analizaron las concentraciones ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de cada tiempo en un espectrofotómetro marca Hach. Con los datos obtenidos de concentración para cada tiempo, se procedió a determinar el orden cinético de la reacción y la constante cinética de la degradación de fenol (Petrucci et al., 2011). Posteriormente se calcularon los porcentajes de eficiencia (%) para cada tiempo estudiado. El estudio de cinética química para las 3 densidades de corriente óptima se realizó por duplicado y se obtuvo un promedio entre ambos resultados. Una vez realizado el estudio de cinética, se calculó el consumo energético realizado por cada densidad de corriente aplicada. Finalmente, se realizó un análisis cinético, consumo energético y eficiencia de degradación entre las 3 densidades óptimas, para poder definir la densidad de corriente óptima correspondiente al proceso de OE y proseguir con el estudio de DQO con la misma.

### **5.1.4 Estudio de la Demanda Química de Oxígeno a la densidad de corriente óptima para el proceso de oxidación electroquímica.**

Para el estudio de mineralización se analizó la demanda química de oxígeno (DQO) para cada muestra de 20 min durante 120 min de tratamiento por OE con la densidad de corriente óptima definida. Este estudio de DQO se realizó a través del método estandarizado de Hach 8000 (HACH Company, 2000) en el rango medio (0 – 1500 mg L<sup>-1</sup>); la concentración obtenida de DQO (mg L<sup>-1</sup>) para cada tiempo se midió en el espectrofotómetro Hach del Centro de Estudios Aplicados en Química (CESAQ) de la PUCE. El estudio de DQO para la densidad de corriente óptima se realizó por duplicado y se obtuvo un promedio entre ambos resultados.

## **5.2 Etapa 2: Preparación y caracterización electroquímica del fotoánodo**

### **5.2.1 Limpieza del electrodo de soporte (BDD)**

Se armó una celda electroquímica de dos electrodos, BDD de 9 cm<sup>2</sup> como electrodo de trabajo (ánodo) y grafito como contraelectrodo (cátodo). Se añadió 25 mL 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la celda electroquímica armada previamente. Se procedió a conectar los electrodos a una fuente de poder GW INSTEK SPS 36V 10A y se aplicó una corriente de 50 mA durante 30 minutos.

### **5.2.2 Preparación del fotoánodo de BiOI/BDD.**

La preparación del fotoánodo se realizó mediante el método de electrodeposición siguiendo el proceso de modificación de Orimolade et al. (2019). Primero, se obtuvo la síntesis de las nanopartículas en suspensión de BiOI. Esto se logró sometiendo a ultrasonido una mezcla de 0,49 g de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O y 1,66 g de KI en 25 mL de agua desionizada durante 20 min. A esta solución se añadieron 10 mL de p-benzoquinona 0,23 mol L<sup>-1</sup> disuelta en etanol absoluto. La solución se sometió adicionalmente durante 15 min al ultrasonido y el pH se ajustó a 4 mediante la adición gota a gota de 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH. El resultado debe ser una suspensión de color naranja en donde se encuentran las nanopartículas de BiOI. A continuación, se armó una celda electroquímica de tres electrodos empleando BDD de 9 cm<sup>2</sup> como electrodo de trabajo (ánodo), grafito como contraelectrodo (cátodo) y electrodo de referencia de Ag/AgCl. Se añadió

20 mL de la suspensión de BiOI a la celda electroquímica y se utilizó la técnica de electrodeposición para depositar las nanopartículas sintetizadas de sobre el electrodo de BDD potenciostáticamente a  $-0,0197$  V durante 300 s.

### 5.2.3 Caracterización electroquímica del fotoánodo

El electrodo de DDB se caracterizó antes y después de la modificación con el fin de comprobar el efecto del fotocatalizador en la superficie del electrodo. Las características electroquímicas se evaluaron en una celda electroquímica de tres electrodos mediante voltametría cíclica y cronoamperometría. Para la caracterización electroquímica se utilizó un potenciostato marca CH Instruments (CHI 1230C) conectado a una celda electroquímica empleando el BDD o BiOI/BDD como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un grafito como contraelectrodo. La caracterización electroquímica se dividió en dos partes:

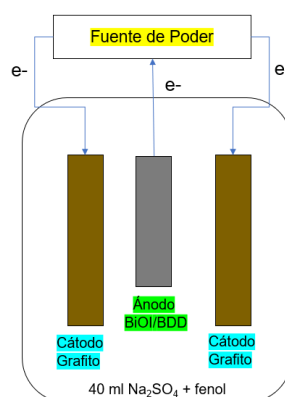
Primero, se estudió la respuesta electroquímica de los electrodos de BDD y el fotoánodo BiOI/BDD en oscuridad frente al  $2 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en  $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  como electrolito soporte, mediante voltametría cíclica y cronoamperometría. Para el estudio voltamétrico, se empleó el ferricianuro de potasio debido a que tiene propiedades redox y una señal voltamétrica conocida (Alulema-Pullupaxi, 2020). Se burbujeó la solución con gas nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) para eliminar la interferencia del oxígeno en este proceso. Para el estudio amperométrico, se utilizó una lámpara de luz visible de 9 W genérica para iluminar al fotoánodo y activar el efecto fotocatalítico del BiOI sobre el electrodo.

Segundo, se estudió la respuesta electroquímica del electrodo de BDD y el fotoánodo de BiOI/BDD frente al fenol  $100 \text{ mg L}^{-1}$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte, mediante voltametría cíclica y cronoamperometría. Este análisis se realizó para estimar el potencial anódico al cual ocurre la oxidación del fenol.

### 5.3 Etapa 3: Degradación de fenol por Fotoelectrocatalisis con el fotoánodo de BiOI/BDD en oscuridad e irradiado con luz visible.

#### 5.3.1 Condiciones del reactor electroquímico a tomar para el proceso de fotoelectrocatalisis.

Se preparó 50 mL de muestra sintética de fenol de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  la cual se almacenó en oscuridad. La conductividad de la solución se mantuvo entre  $10$  a  $12 \text{ mS cm}^{-2}$  y el pH de trabajo en todos los ensayos fue cercano a  $6$ . El área de trabajo del ánodo de BDD fue de  $9 \text{ cm}^2$ . Previo a cada degradación se realizó una limpieza electroquímica con  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  a  $50 \text{ mA}$  durante  $60 \text{ min}$  para eliminar impurezas de los electrodos y posteriormente se realizó una nueva modificación del electrodo de BDD con las mismas condiciones y el método indicado en la sección 5.2.2. En todos los ensayos de degradación, la solución se agitó a aproximadamente  $600 \text{ rpm}$  en un agitador magnético para mezclar y favorecer la transferencia de masa. El tiempo empleado fue  $120 \text{ min}$ . Para el proceso de fotoelectrocatalisis en luz visible, se instaló una lámpara de luz visible genérica de  $9 \text{ W}$  dentro de una caja de madera que rodea al reactor electroquímico para iluminar al fotoánodo y activar el efecto fotocatalítico del BiOI formado sobre el BDD. La Figura 4 muestra un esquema de la celda empleada para los ensayos experimentales de degradación de fenol a través del proceso de fotoelectrocatalisis.



**Figura 4.** Esquema de la celda empleada en la degradación de fenol a través de fotoelectrocatalisis.

### **5.3.2 Determinación de la densidad de corriente óptima para el proceso de fotoelectrocatalisis.**

Con las condiciones de trabajo establecidas y con base en la respuesta obtenida por voltametría cíclica en BiOI/BDD con respecto al fenol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) en  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  de la sección 5.2, se definió el rango de trabajo de potencial anódico para el estudio de corriente óptima. Para definir la densidad de corriente óptima, se analizó el potencial anódico correspondiente a cada densidad de corriente estudiada, y se graficó estos datos (Densidad de corriente  $\text{mA cm}^{-2}$  vs. E ánodo). Con los resultados obtenidos de esta gráfica se definió la densidad de corriente óptima (Espinoza-Montero et al., 2013).

### **5.3.3 Estudio de Cinética Química de la Densidad de Corriente óptima para el proceso de fotoelectrocatalisis.**

Durante los ensayos experimentales de la degradación de fenol por FEC, se controló el potencial del ánodo ( $E_{\text{ánodo}}$ ) y del reactor electroquímico ( $E_{\text{celda}}$ ). El valor del potencial del ánodo debe estar dentro de la ventana de potencial del electrodo para evitar la formación de  $\text{O}_2$  (Sillanpää & Shestakova, 2017), mientras que el potencial de celda permite determinar el consumo de energía eléctrica para cada densidad de corriente definida (Brillas & Martínez-Huitle, 2015). Para controlar el potencial (en voltios) se acopló un multímetro; el  $E_{\text{celda}}$  se midió entre el ánodo y el cátodo, y el  $E_{\text{ánodo}}$  se midió entre el ánodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Una vez determinada la densidad de corriente óptima para el estudio de degradación del fenol, se realizó el estudio de cinética de degradación. Se tomó alícuotas cada 20 min durante los 120 min que duró la degradación del fenol por el proceso de FEC tanto en oscuridad como en luz. A continuación, se analizaron las concentraciones ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de cada tiempo en un espectrofotómetro marca Hach. Con los datos obtenidos de concentración para cada tiempo, se procedió a determinar el orden cinético de la reacción y la constante cinética de la degradación de fenol (Petrucci et al., 2011). Posteriormente se calcularon los porcentajes de eficiencia (%) para cada tiempo estudiado. El estudio de cinética química para la densidad de corriente óptima se realizó por duplicado tanto por proceso de FEC en oscuridad como en luz visible y se obtuvo un promedio entre ambos resultados. Una vez realizado el estudio de cinética, se calculó el

consumo energético realizado por la densidad de corriente aplicada. Finalmente, se realizó un análisis cinético, de consumo energético y de eficiencia de degradación.

#### **5.3.4 Estudio de la DQO de la densidad de corriente óptima para el proceso de fotoelectrocatalisis.**

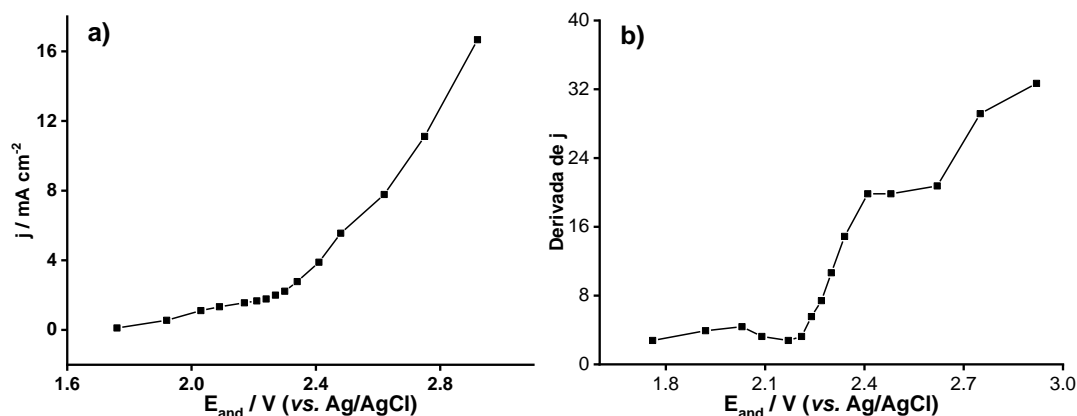
Para el estudio de mineralización se analizó la DQO para cada muestra de 20 min estudiada dentro de los 120 min que duró el tratamiento de fotoelectrocatalisis tanto en oscuridad como en irradiación de luz visible, con la densidad de corriente óptima definida. Este estudio de DQO se lo realizó a través del método estandarizado de Hach 8000 (HACH Company, 2000) en el rango medio ( $0 - 1500 \text{ mg L}^{-1}$ ) y la concentración obtenida de DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ ) para cada tiempo se midió en el espectrofotómetro Hach del Centro de Estudios Aplicados en Química (CESAQ) de la PUCE. El estudio de DQO para la densidad de corriente óptima se realizó por duplicado y se obtuvo un promedio entre ambos resultados.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Experimentos de Degradación del Fenol por oxidación electroquímica.

#### 6.1.1 Estudio de la corriente óptima para el proceso de OE.

En la Figura 5a, no se puede evidenciar con claridad un cambio en la pendiente de la curva durante la degradación de fenol en BDD desnudo, por lo cual, se procedió a graficar la derivada de las densidades de corrientes estudiadas vs. el potencial de ánodo estudiado (ver Figura 5b), con el objetivo de poder observar de mejor manera los puntos de inflexión en el cambio de pendiente y así poder definir de manera eficiente la densidad de corriente óptima para el estudio de la cinética de degradación por OE sobre el BDD.

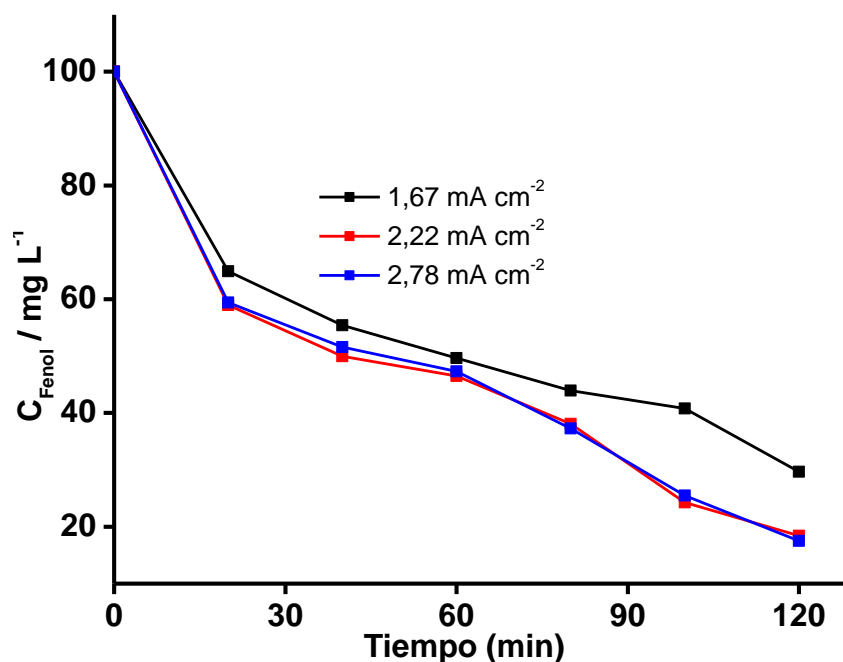


**Figura 5.** Estudio de corriente óptima para el proceso de oxidación electroquímica en BDD ( $9 \text{ cm}^2$ ).  $V = 40 \text{ mL}$ .  $C_{\text{Fenol}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ .

En la Figura 5b, se puede observar de manera más clara el cambio de pendiente en el primer punto de inflexión, que se encuentra en el sexto punto de la gráfica, y representa a la densidad de corriente  $1,67 \text{ mA cm}^{-2}$ . También se eligieron dos densidades de corriente más para el estudio de cinética de degradación, las cuales pertenecen a los puntos 9 y 10 ubicados en la gráfica, justo antes del segundo punto de inflexión de la gráfica:  $2,22$  y  $2,78 \text{ mA cm}^{-2}$  respectivamente. Los puntos posteriores correspondientes a las densidades de corriente más altas no se tomaron en cuenta para el estudio de cinética de degradación ya que corresponden a corrientes en dónde ya no se produce  $\cdot\text{OH}$ , sino generación de  $\text{O}_2$  (Sillanpää & Shestakova, 2017) lo cual ya no corresponde al campo de estudio de interés de esta investigación.

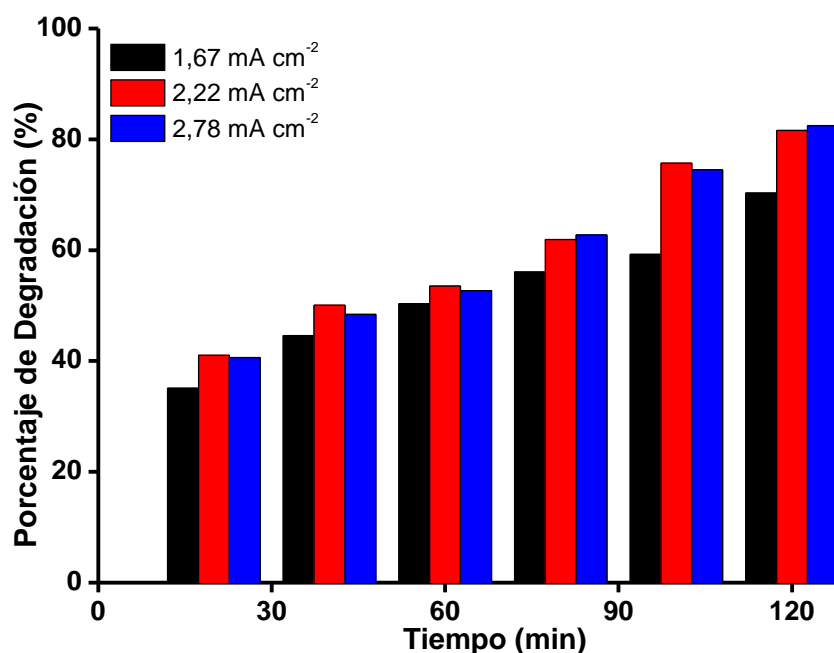
Los datos obtenidos de densidad de corriente y potencial de ánodo se pueden observar con más detalle en la Tabla 3 (Anexos).

### 6.1.2 Estudio de cinética de las densidades de corriente óptimas por el proceso de OE.



**Figura 6.** Estudio de la degradación del fenol en las densidades de corriente óptimas por el proceso de oxidación electroquímica con BDD (9 cm<sup>2</sup>). V = 40 mL. C<sub>Fenol</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup>, 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La Figura 6 ilustra la disminución de la concentración de fenol promedio de las dos repeticiones realizadas con respecto al tiempo para cada una de las densidades de corriente estudiadas. La concentración de fenol luego de la degradación de fenol por 120 min de electrolisis fue de 29,69 mg L<sup>-1</sup> para 1,67 mA cm<sup>-2</sup>, 18,41 mg L<sup>-1</sup> para 2,22 mA cm<sup>-2</sup> y 17,54 mg L<sup>-1</sup> para 2,78 mA cm<sup>-2</sup> (Ver tabla 4, 5 y 6 de Anexos para información más detallada).



**Figura 7.** Estudio del porcentaje de degradación de las densidades de corriente óptimas por el proceso de oxidación electroquímica con BDD (9 cm<sup>2</sup>). V = 40 mL. C<sub>Fenol</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup>, 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

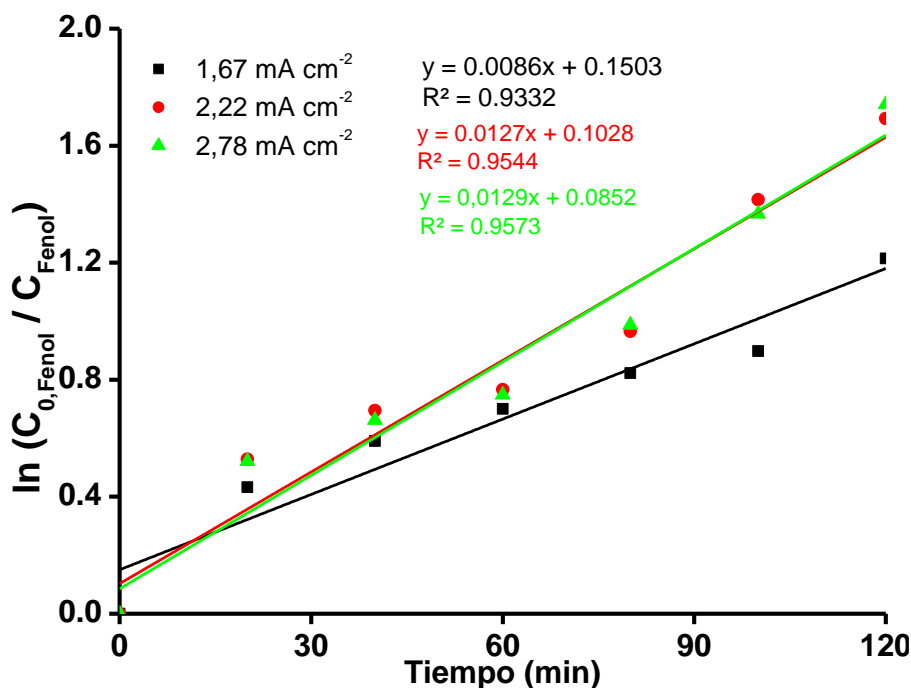
La Figura 7 ilustra el porcentaje de degradación del fenol de las dos repeticiones realizadas promedio con respecto al tiempo para cada una de las densidades de corriente estudiadas por OE. Los resultados obtenidos fueron de 70,31% para 1,67 mA cm<sup>-2</sup>, 81,59% para 2,22 mA cm<sup>-2</sup> y 82,49% para 2,78 mA cm<sup>-2</sup> (ver tabla 4,5 y 6 de Anexos para información más detallada).

**Tabla 1.** Cálculo del consumo energético para cada densidad de corriente óptima estudiada.

j (mA cm <sup>-2</sup> )	Consumo energético (kWh L <sup>-1</sup> )
1,67	0,00302
2,22	0,00409
2,78	0,00520

Como se puede observar en la Figura 7, los dos mayores porcentajes de degradación de fenol por OE fueron de 81,59% y 82,49%, es decir, que no hay mayor diferencia en el porcentaje de degradación obtenido a pesar de que sí hubo un aumento en la densidad de corriente aplicada. Por otro lado, en los datos obtenidos de la Tabla 1, se demuestra que a pesar de que el porcentaje

de degradación es mayor para la densidad de corriente  $2,78 \text{ mA cm}^{-2}$ , su consumo de energía es mayor en comparación a la densidad de corriente  $2,22 \text{ mA cm}^{-2}$ . Por lo cual, se puede concluir que la densidad de corriente óptima para el proceso de OE es la de  $2,22 \text{ mA cm}^{-2}$  gracias a que presentó un buen porcentaje de degradación y el menor consumo energético aplicado.



**Figura 8.** Estudio de cinética de degradación de las densidades de corriente óptimas por el proceso de oxidación electroquímica con BDD ( $9 \text{ cm}^2$ ).  $V = 40 \text{ mL}$ .  $C_{\text{Fenol}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ .

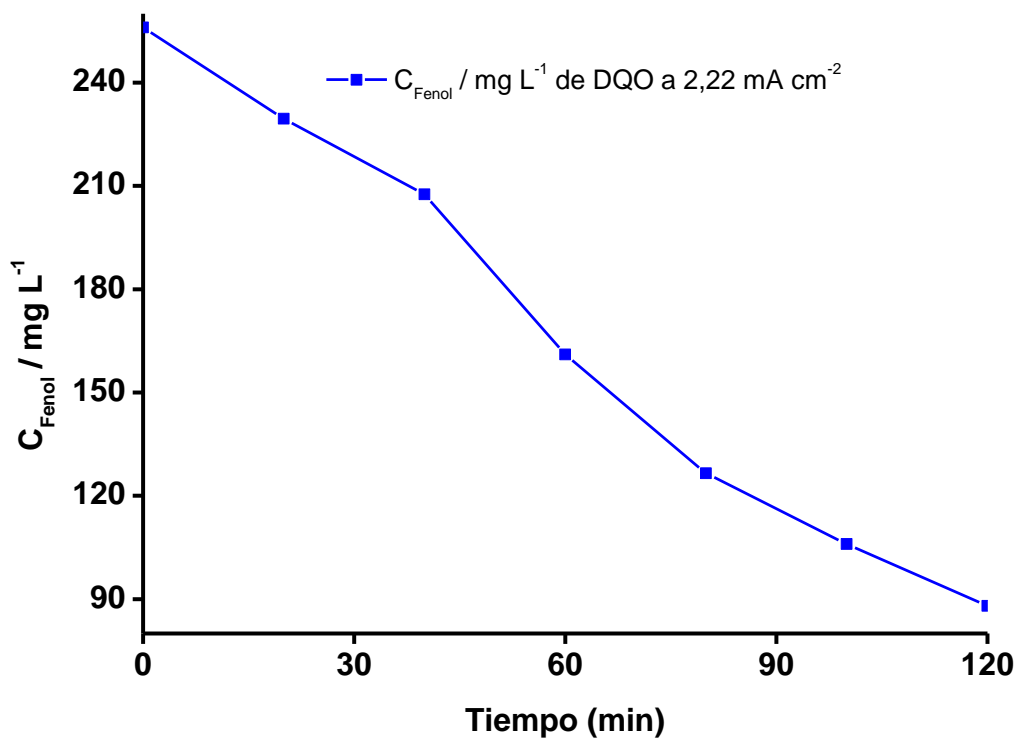
La figura 8 ilustra las curvas de la concentración de fenol degradado ajustadas a una cinética de pseudoprimer orden [Logaritmo natural del cociente de la concentración de fenol inicial sobre la concentración final del fenol vs. Tiempo (min)] (Petrucci et al., 2011) para las densidades de corriente  $1,67$ ,  $2,22$  y  $2,78 \text{ mA cm}^{-2}$  estudiadas respectivamente.

Para la densidad de corriente  $1,67 \text{ mA cm}^{-2}$  se obtuvo un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0,9332$ , y con una constante cinética de  $k = 0,0086 \text{ s}^{-1}$ . En el caso de la densidad de corriente de  $2,22 \text{ mA cm}^{-2}$  se obtuvo un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0,9544$ , y con una constante cinética de  $k = 0,0127 \text{ s}^{-1}$ . Finalmente, para la densidad de corriente de  $2,78 \text{ mA cm}^{-2}$  se

consiguió un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0,9573$ , y con una constante cinética de  $k = 0.0129 \text{ s}^{-1}$ .

Si se compara la constante cinética de las tres densidades de corriente estudiadas, la dos mayores constantes cinéticas fueron  $k = 0.0129 \text{ s}^{-1}$  perteneciente a  $2,78 \text{ mA cm}^{-2}$  y es  $k = 0.0127 \text{ s}^{-1}$  perteneciente a  $2,22 \text{ mA cm}^{-2}$ , es decir, que no hay mayor diferencia en la constante cinética obtenida a pesar de que sí hubo un aumento en la densidad de corriente aplicada. Por otro lado, en los datos obtenidos de la Tabla 4 y en la Figura 7, se demuestra que a pesar de que el porcentaje de degradación es mayor para la densidad de corriente  $2,78 \text{ mA cm}^{-2}$ , su consumo de energía es mayor en comparación a la densidad de corriente  $2,22 \text{ mA cm}^{-2}$ . Por lo cual, se puede concluir que la densidad de corriente óptima con la mejor constante cinética fue la de  $2,22 \text{ mA cm}^{-2}$ .

### 6.1.3 Estudio de la mineralización del fenol mediante DQO para la densidad de corriente óptima $2,22 \text{ mA cm}^{-2}$ por el proceso de OE.

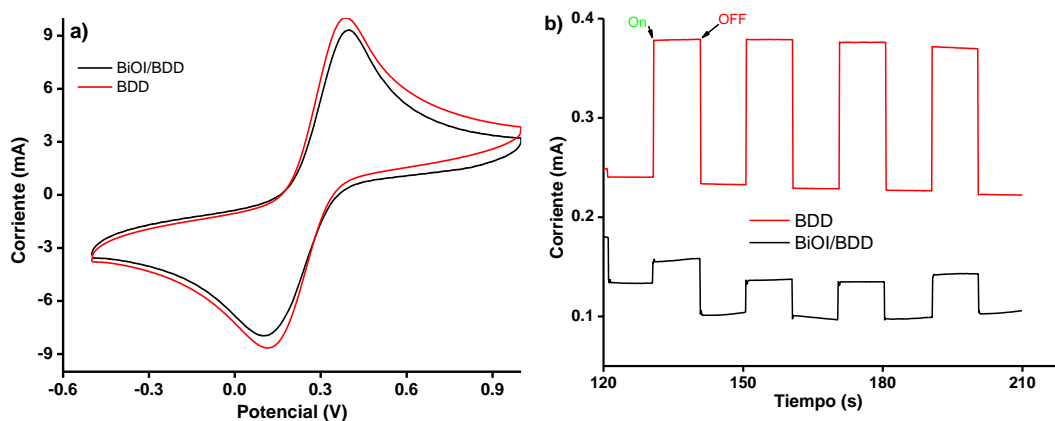


**Figura 9. Estudio de la mineralización del fenol mediante DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ ) por el proceso de oxidación electroquímica con BDD ( $9 \text{ cm}^2$ ).  $V = 40 \text{ mL}$ .  $C_{\text{Fenol}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ .**

La mineralización de fenol se siguió mediante la DQO, durante los 120 min de electrolisis, a la densidad de corriente óptima  $2,22 \text{ mA cm}^{-2}$ , Figura 9. La concentración final de fenol en DQO fue de  $88 \text{ mg L}^{-1}$ . Se alcanzó un porcentaje de mineralización de  $65,63\%$  en DQO. Ver Tabla 7 en Anexos para información más detallada.

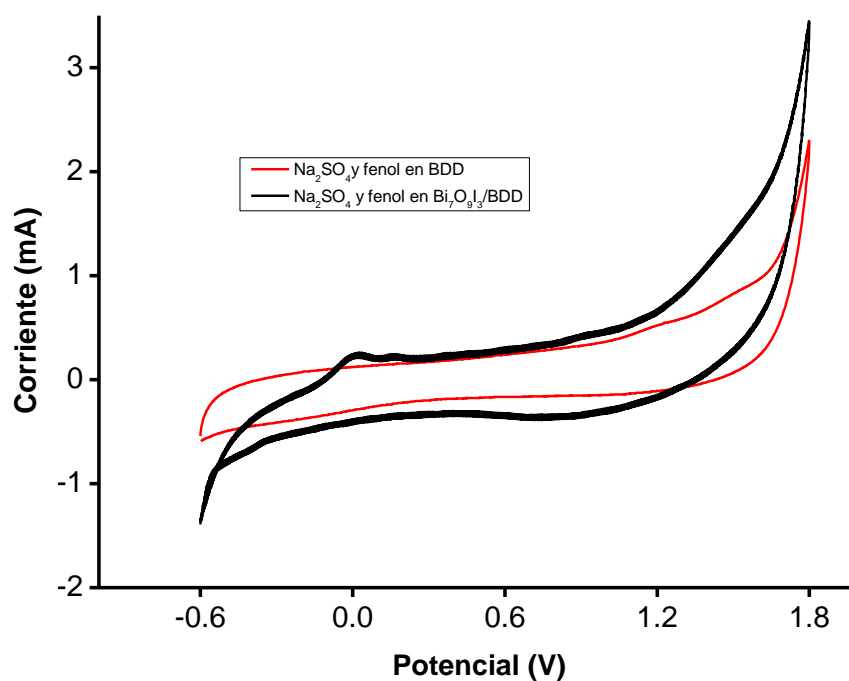
## **6.2 Caracterización del fotoánodo de BiOI/BDD través de Voltamperometría y Cronoamperometría.**

En la Figura 10a se puede observar que la respuesta obtenida en  $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en  $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  por Voltametría Cíclica con el electrodo de BDD sin modificar es mayor a la respuesta obtenida con el electrodo de BDD modificado, es decir, que la corriente en mA observada en el pico superior de oxidación para el electrodo modificado es menor a la corriente observada para el electrodo sin modificar, mientras que en el pico de reducción se observa un aumento de la corriente del electrodo de BDD con respecto al modificado (Elgrishi et al., 2018). Esta disminución en la corriente entre los picos de oxidación del voltograma obtenida se produce debido a la modificación realizada al electrodo de BDD por electrodeposición (Orimolade et al., 2019) y a la naturaleza de la heterounión del fotocatalizador BiOI (tipo p) con el BDD (tipo p) (H. Wang et al., 2014). Hay que tomar en cuenta que la modificación del electrodo de BDD con BiOI se realizó a través del método de electrodeposición química con una sola capa depositada del BiOI, sin controlar otros parámetros como la síntesis de las nanopartículas de BiOI, el número de capas depositadas, la naturaleza del electrodo de soporte, así como la cristalinidad y adherencia de las nanopartículas de BiOI mediante el proceso estudiado. Se recomienda optimizar la modificación del electrodo de BDD para obtener mejores resultados en la degradación y mineralización del fenol.



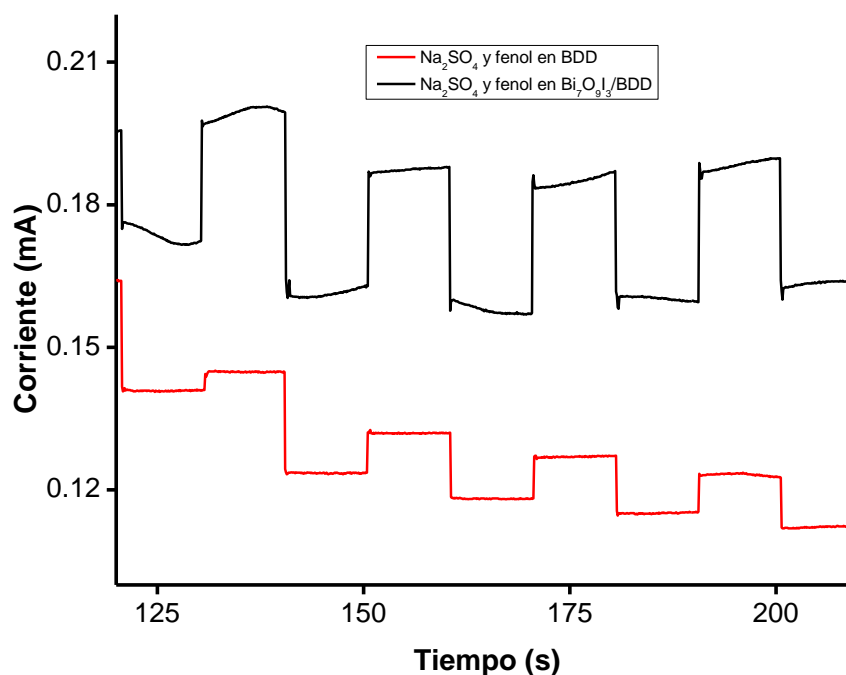
**Figura 10.** a) Voltamperograma del BDD sin modificar y modificado en  $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en  $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $0,5 \text{ V/s}$ . b) Respuesta de fotocorriente del BDD y el fotoánodo de BiOI/BDD en  $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en  $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  obtenida por *cronoamperometría*.

Por otro lado, en la Figura 10b se puede observar que la respuesta obtenida en la solución de  $2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  y  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  en  $\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  por el método de *cronoamperometría* con el electrodo de BDD sin modificar es mayor a la respuesta obtenida con el electrodo de BDD modificado. Esta diferencia de corriente posee un valor de  $0,1 \text{ mA}$  y corrobora los resultados obtenidos en la caracterización por voltametría cíclica de la Figura 10a en la misma solución.



**Figura 11.** Voltamperograma del ánodo de BDD y el fotoánodo de BiOI/BDD en 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y fenol (100 mg L<sup>-1</sup>)

En la figura 11 se puede observar que la respuesta obtenida en 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y fenol (100 mg L<sup>-1</sup>) por Voltametría Cíclica con el electrodo de BDD sin modificar es menor a la respuesta obtenida con el electrodo de BDD modificado. Este cambio en el aumento de la respuesta de corriente en el voltamograma del electrodo modificado con el BiOI ocurre dado a que no solo poseemos la corriente del electrolito estudiado, el 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sino que se tiene la presencia del compuesto fenol y también la energía de luz visible irradiada, que contribuye al incremento en la lectura de la corriente total de la solución estudiada (Elgrishi et al., 2018).



**Figura 12.** Caracterización del ánodo de BDD y el fotoánodo de BiOI/BDD en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y fenol por cronoamperometría.

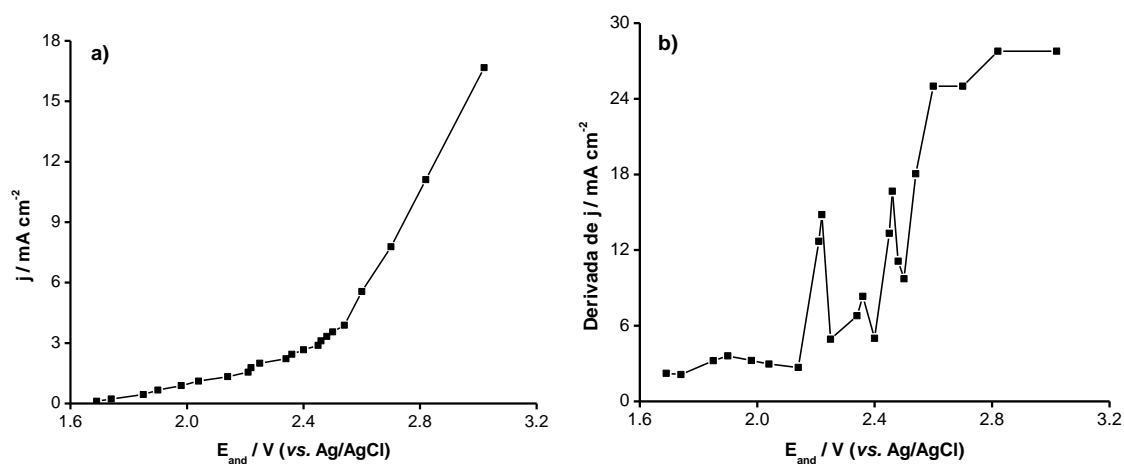
En la Figura 12 se puede observar que la respuesta obtenida en 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y fenol (100 mg L<sup>-1</sup>) por cronoamperometría con el electrodo de BDD sin modificar es menor a la respuesta obtenida con el electrodo de BDD modificado. Esta diferencia de corriente es de 0,1 mA, y explica porque en la Figura 11 se puede observar que la respuesta obtenida por Voltametría Cíclica con el electrodo de BDD sin modificar es menor a la respuesta obtenida con el electrodo de BDD modificado. Este cambio en el aumento de corriente del electrodo modificado con el oxyoduro de bismuto ocurre dado a que no solo poseemos la corriente del electrolito estudiado, el 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sino que se tiene también la corriente añadida causada por la presencia del compuesto fenol y también de la corriente suministrada por la luz visible, las cuáles colaboran al incremento en la lectura de la corriente total del electrodo estudiado (Elgrishi et al., 2018).

Además, la respuesta de la fotocorriente no solo se caracteriza por la diferencia entre las corrientes totales de las sustancias estudiadas, sino que también depende de la velocidad de los

procesos de recombinación superficial de los portadores y de la velocidad de la reacción de transferencia de carga (Alonso-Vante, 2002).

### 6.3 Degradación de Fenol por Fotoelectrocatalisis.

#### 6.3.1 Estudio de la corriente óptima para el proceso de FEC.

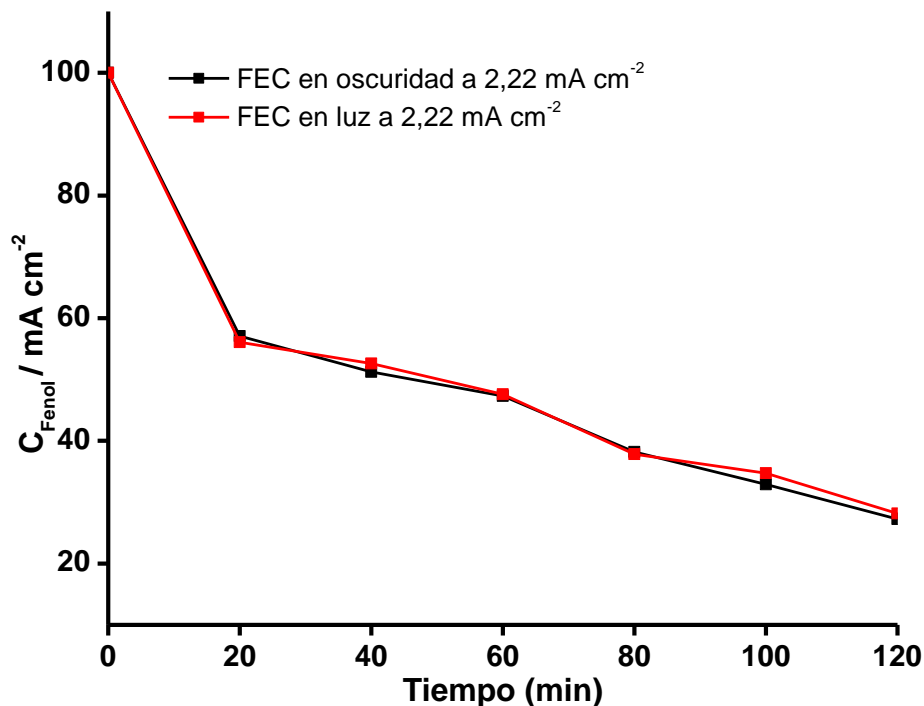


**Figura 13.** Estudio de corriente óptima para el proceso de fotoelectrocatalisis en BDD ( $9 \text{ cm}^2$ ).  $V = 40 \text{ mL}$ .  
 $C_{\text{Fenol}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ .

En la Figura 13a, no se puede visualizar un cambio exacto en la pendiente de la curva, por lo cual, se procedió a graficar la derivada de las densidades de corrientes estudiadas vs. el potencial de ánodo estudiado (ver Figura 13b), con el objetivo de observar de mejor manera los puntos de inflexión en el cambio de pendiente y así poder definir de manera eficiente la densidad de corriente óptima para el estudio de la cinética de degradación por el proceso de fotoelectrocatalisis tanto en oscuridad como en presencia de luz visible.

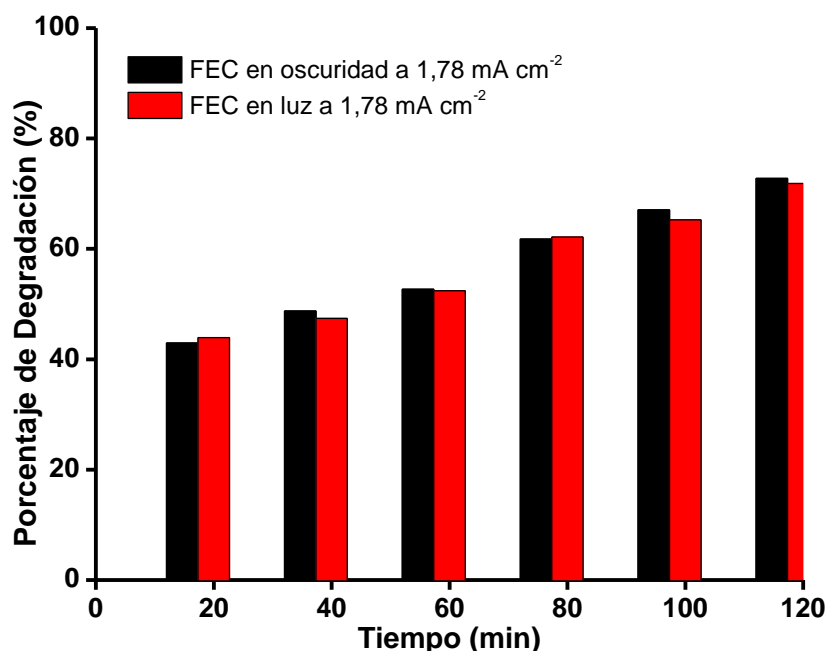
En la Figura 13b, se puede observar de manera más eficiente el cambio de pendiente en el primer punto de inflexión, que se encuentra en el sexto punto de la gráfica, y representa a la densidad de corriente  $1,78 \text{ mA cm}^{-2}$ , Tabla 8. Los puntos posteriores correspondientes a las densidades de corriente más altas, no se tomaron en cuenta para el estudio de cinética de degradación ya que corresponden a corrientes donde ya no se generan  $\cdot\text{OH}$ , es decir se favorece la generación de  $\text{O}_2$  (Sillanpää & Shestakova, 2017).

### 6.3.2 Estudio de cinética química en oscuridad e irradiación de luz visible por FEC con el electrodo de BiOI/BDD.



*Figura 14. Estudio de la degradación del fenol en las densidades de corriente óptimas por el proceso de fotoelectrocatalisis con BDD (9 cm<sup>2</sup>). V = 40 mL. C<sub>Fenol</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup>, 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*

La Figura 14 ilustra la disminución de la concentración de fenol promedio de las dos repeticiones realizadas con respecto al transcurso de la degradación del fenol, en los 120 min de electrolisis, por FEC en oscuridad y FEC con luz visible. Los resultados obtenidos de la degradación de fenol fueron de **27,24 mg L<sup>-1</sup>** para 1,78 mA cm<sup>-2</sup> en el proceso de FEC en oscuridad y **28,14 mg L<sup>-1</sup>** para 1,78 mA cm<sup>-2</sup> en el proceso de FEC en presencia de luz visible; siendo este último proceso el que mayor concentración de fenol presenta. Ver Tabla 9 y 10 de Anexos para datos más detallados.



**Figura 15.** Estudio del porcentaje de degradación de las densidades de corriente óptimas por el proceso de fotoelectrocatalisis con BiOI/BDD (9 cm<sup>2</sup>). V = 40 mL. CFenol = 100 mg L<sup>-1</sup>, 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

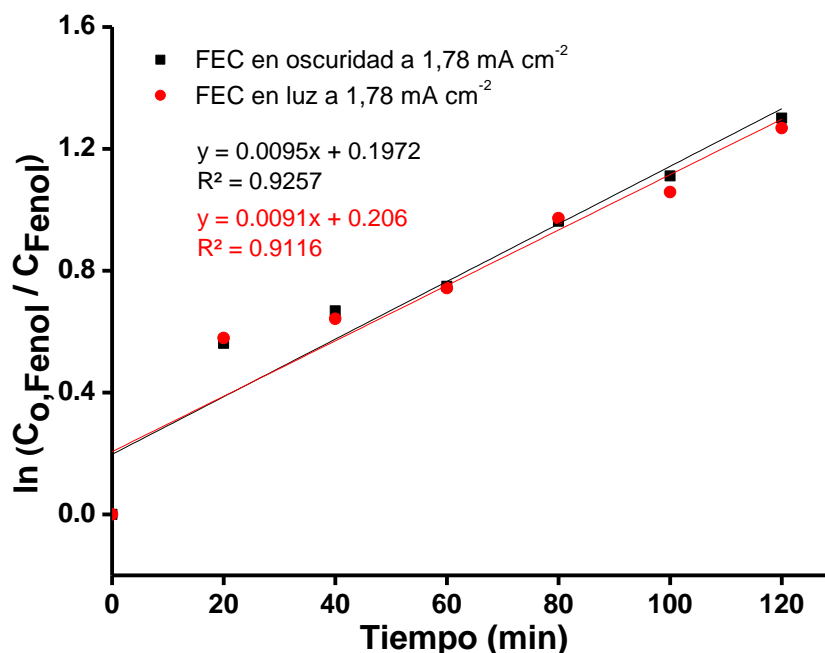
Como se puede observar en la Figura 15, las mayores eficiencias correspondientes al fotoelectrocatalisis tanto en oscuridad como en presencia de luz visible, fueron de **72,76%** y **71,86%** respectivamente. No existe mayor diferencia en el porcentaje de eficiencia obtenido entre FEC en oscuridad y FEC en luz visible a pesar de que se aplicó una fuente de energía externa. Ver Tabla 9 y 10 de Anexos para datos más detallados.

**Tabla 2.** Cálculo del consumo energético para la densidad de corriente 1,78 mA cm<sup>-2</sup> en el proceso de fotoelectrocatalisis tanto en oscuridad como en presencia de luz visible.

Proceso	Densidad de corriente, j (mA cm <sup>-2</sup> )	Consumo energético (kWh L <sup>-1</sup> )
FEC oscuridad	1,78	0,0029
FEC luz visible	1,78	0,45

Por un lado, de acuerdo con los datos obtenidos de la Tabla 2, además de que el porcentaje de eficiencia obtenido para FEC en luz visible fue menor con respecto al proceso de FEC en oscuridad, el consumo energético provocado por la lámpara es el mayor de entre los dos procesos, con un valor de **0,45 kWh L<sup>-1</sup>**. Por tanto, el proceso de FEC en luz visible fue el menos

eficiente y económico respecto al proceso de FEC en oscuridad (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

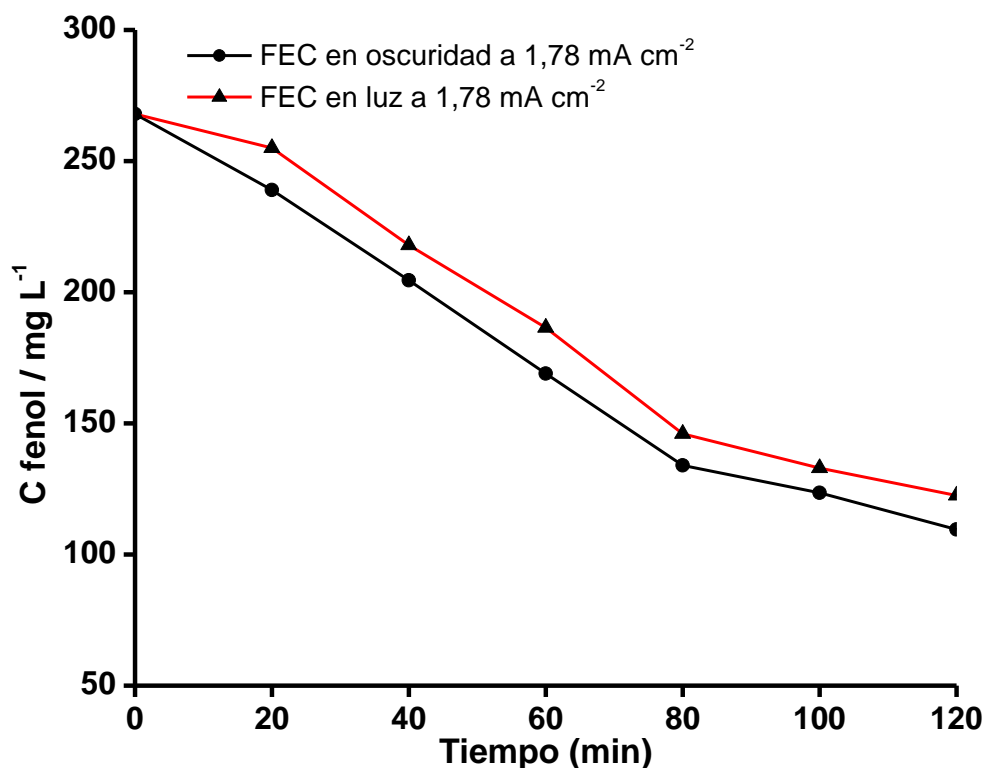


**Figura 16.** Estudio de cinética de degradación de la densidad de corriente óptima por el proceso de fototelectrocatalisis con BiOI/BDD ( $9 \text{ cm}^2$ ).  $V = 40 \text{ mL}$ .  $C_{Fenol} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ .

La Figura 16 ilustra las curvas de la concentración de fenol degradado ajustadas a una cinética de pseudoprimer orden [ $\ln$  del cociente de la concentración de fenol inicial sobre la concentración de fenol final vs. Tiempo (min)] (Petrucci et al., 2011) correspondiente al proceso de FEC en oscuridad y FEC en luz estudiados a la densidad de corriente  $1,78 \text{ mA cm}^{-2}$ .

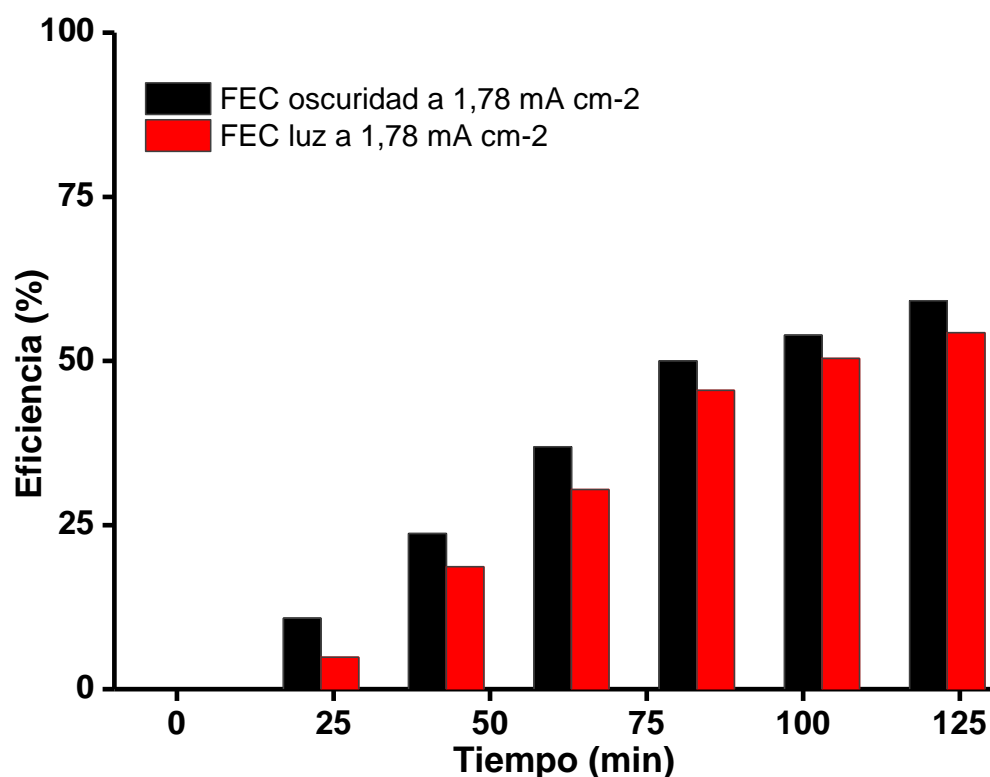
Para la densidad de corriente  $1,78 \text{ mA cm}^{-2}$  el proceso de **FEC en oscuridad** se obtuvo un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0,9257$ , y con una constante cinética de  $k = 0,0095 \text{ s}^{-1}$ ; mientras que para la densidad de corriente de  $1,78 \text{ mA cm}^{-2}$  en el proceso de **FEC en luz** se consiguió un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0,9116$ , con una constante cinética de  $k = 0,0091 \text{ s}^{-1}$ . Comparando ambas constantes cinéticas, la mejor constante corresponde a  $k=0,0095 \text{ s}^{-1}$ , correspondiente al proceso de **FEC en oscuridad** con el electrodo modificado.

**6.3.3 Estudio de la mineralización del fenol mediante DQO para la densidad de corriente óptima  $1,78 \text{ mA cm}^{-2}$  por el proceso de fotoelectrocatalisis en oscuridad y en presencia de luz visible.**



*Figura 17. Estudio de la mineralización del fenol mediante DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ ) por el proceso de fotoelectrocatalisis a  $1,78 \text{ mA cm}^{-2}$  con BiOI/BDD ( $9 \text{ cm}^2$ ).  $V = 40 \text{ mL}$ .  $C_{\text{Fenol}} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ .*

La Figura 17 ilustra el resultado obtenido de la concentración de DQO para cada proceso de FEC estudiado. Se obtuvo una concentración de  $109,5 \text{ mg L}^{-1}$  para FEC en oscuridad y  $122,5 \text{ mg L}^{-1}$  para FEC en presencia de luz visible para 120 min de mineralización. Ver Tabla 11 y 12 en Anexos para información más detallada.



*Figura 18. Estudio del porcentaje de mineralización (%) mediante DQO para el proceso de fotoelectrocatalisis a 1,78 mA cm<sup>-2</sup> con BiOI/BDD (9 cm<sup>2</sup>). V = 40 mL. C<sub>Fenol</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup>, 0,1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*

La Figura 18 ilustra el resultado obtenido de la concentración de DQO para cada proceso estudiado. A los 120 min de la degradación del fenol, se llegó a un porcentaje de mineralización en DQO del fenol de 59, 14% para FEC en oscuridad y 54, 29% para FEC en luz visible, siendo este último proceso el que posee un menor porcentaje de eficiencia con respecto al FEC en oscuridad. Ver Tabla 11 y 12 en Anexos para información más detallada.

#### **6.4 Comparación de los resultados obtenidos entre los procesos de OE, FEC en oscuridad y FEC en luz visible.**

Comparando los porcentajes de eficiencia de la degradación de fenol realizada en cada proceso estudiado, existe una considerable diferencia del porcentaje de eficiencia de degradación de fenol calculado para los procesos de OE, FEC en oscuridad y FEC en luz visible, cuyos resultados fueron de 81,59%; 72,76% y 71,86% respectivamente; obteniendo una

diferencia de 8,83% de OE con respecto a FEC en oscuridad y de OE 9,73% con respecto a FEC en luz visible, indicando que el proceso menos eficiente para la degradación del fenol fue la FEC con luz visible y el más eficiente fue EO.

Si se compara la constante cinética de los tres procesos estudiados, se obtuvieron valores de  $k = 0.0127 \text{ s}^{-1}$  perteneciente a  $2,22 \text{ mA cm}^{-2}$  para el proceso de OE,  $k = 0.0095 \text{ s}^{-1}$  perteneciente a  $1,78 \text{ mA cm}^{-2}$  para el proceso de FEC en oscuridad y  $k = 0.0091 \text{ s}^{-1}$  perteneciente a  $1,78 \text{ mA cm}^{-2}$  para el proceso de FEC en luz visible. Por tanto, se determina que la mayor constante cinética fue la correspondiente a la densidad de corriente  $2,22 \text{ mA cm}^{-2}$  para el proceso de OE en comparación con la  $k$  de los otros procesos de FEC, corroborando así su mejor desarrollo cinético (Petrucci et al., 2011), además de que posee el menor consumo energético de  $0,00409 \text{ kWh L}^{-1}$  entre todos los procesos estudiados.

Con respecto a las concentraciones obtenidas ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de DQO tanto para el proceso de OE como para los procesos de FEC en oscuridad y luz visible, se obtuvieron los valores de  $88 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $109,5 \text{ mg L}^{-1}$  y  $122,5 \text{ mg L}^{-1}$  respectivamente, siendo el proceso de OE nuevamente el que posee la menor concentración en DQO de fenol con el mayor porcentaje de eficiencia de DQO correspondiente a 65,63 %, con respecto a los otros dos procesos de FEC. Por otro lado, el proceso con la mayor concentración de DQO en mineralización del fenol, así como el menor porcentaje de eficiencia en DQO, fue FEC en luz visible, con valores de  $122,5 \text{ mg L}^{-1}$  y 54,29% respectivamente.

La naturaleza de la heterounión p-p del BDD podría explicar porque se obtuvo una menor eficiencia de degradación y concentración de DQO obtenidas en el proceso de FEC en luz y oscuridad. Esta heterounión de tipo p – p formada en la modificación de BiOI/BDD, a diferencia de las heterouniones p-n (en las cuales se produce una recombinación entre los portadores de carga mayoritarios y el número total de portadores de carga disminuye), puede inyectar portadores de carga mayoritarios de un compuesto a otro, lo cual produce como resultado portadores de carga espacialmente separados sin una disminución en el número total de portadores de carga (Zhang et al., 2020). Además, hay que tomar en cuenta que la modificación del electrodo de BDD con BiOI se realizó a través del método de electrodeposición química con una sola capa depositada del BiOI, sin controlar otros parámetros como la síntesis

de las nanopartículas de BiOI, el número de capas depositadas, la naturaleza del electrodo de soporte, así como la cristalinidad y adherencia de las nanopartículas de BiOI mediante el proceso estudiado. Se recomienda optimizar la modificación del electrodo de BDD para obtener mejores resultados en la degradación y mineralización del fenol.

Los resultados obtenidos por OE y FEC los podemos comparar con otros estudios realizados y reportados de degradación de fenol en la literatura. Con respecto a la Tesis desarrollada por Chávez Sifontes (2005) con el tema “Degradación foto catalítica de fenol mediante  $\text{TiO}_2$  en suspensión acuosa” en dónde se investigó la degradación fotocatalítica de fenol mediante este catalizador en suspensión acuosa, lo cual involucró la modificación del reactor Photo – Crec Water con el objetivo de utilizar el fotocatalizador en suspensión, y se monitorearon 3 variables (concentración del fotocatalizador, velocidad de flujo y el pH) que afectan el proceso degradativo. Se obtuvo como resultado que a una concentración del catalizador  $\text{TiO}_2$  de  $0,25 \text{ mg L}^{-1}$  se produce el mayor porcentaje de degradación de fenol consiguiendo una remoción del compuesto del  $94,42\%$ . Con respecto a la velocidad de flujo, a  $0,55 \text{ L min}^{-1}$  se obtuvo una eficiencia de remoción del  $94,11\%$ . Además, los mejores rendimientos en la degradación de fenol se presentaron a pH básico con un valor promedio de 8. Comparando los resultados obtenidos del  $\text{TiO}_2$  con respecto al estudio realizado en este trabajo con OE en BDD y FEC con el fotoánodo de BiOI/BDD, la eficiencia de degradación posee una diferencia de  $12,83\%$  con respecto al proceso de OE y de  $21,66\%$  y  $22,56\%$  con respecto a la FEC en oscuridad y en presencia de luz visible respectivamente. Concluyendo así, la degradación de este contaminante a través del fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  es más eficiente que la realizada con OE y FEC en este trabajo de investigación.

Por otro lado, con respecto a la investigación realizada por Sánchez Rodríguez (2015) en la tesis “Evaluación de oxiclорuros de bismuto como fotocatalizadores en la degradación de rodamina b y fenol” en la cual se desarrolló la evaluación fotocatalítica de tres muestras de oxiclорuro de bismuto ( $\text{BiOCl}$ ) nombradas Pearl Supreme, Pearl 2600 y Satin B. La modificación de las muestras de  $\text{BiOCl}$  fue mediante el método de fotodeposición para la adición de plata (Ag) y óxido de grafeno (OG) y el método de Sol-Gel para la modificación de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) con el fin de mejorar su actividad fotocatalítica bajo irradiación visible.

Se obtuvo que la mayor actividad fotocatalítica obtenida con las muestras de Pearl 2600 fue con P.2600 - TiO<sub>2</sub> (en proporción 1:3); prosiguiendo P.2600 - TiO<sub>2</sub> (en proporción 1:1) y P.2600-TiO<sub>2</sub> (en proporción 3:1) logrando una remoción de fenol de 43, 31 y 20 % respectivamente. Para las muestras de Satin B la mayor degradación se obtuvo con SB - TiO<sub>2</sub> (en proporción 1:1), siguiendo SB- TiO<sub>2</sub> (en proporción 3:1) y SB- TiO<sub>2</sub> (en proporción 1:3) con una degradación de 36, 32 y 24%. Los porcentajes de eficiencia de degradación de fenol obtenidos tanto para la modificación de Pearl 2600 - TiO<sub>2</sub> como para SB- TiO<sub>2</sub>, se reportaron bastante bajos, siendo su mayor porcentaje de degradación 43% con Pearl 2600 - TiO<sub>2</sub> y 36% con SB- TiO<sub>2</sub>, comparando estos resultados con los obtenidos en el actual trabajo de investigación, la eficiencia de degradación fue alta, ya que se obtuvieron porcentajes de degradación con BDD de 81,59% mediante OE y de 72,76% y 71,86% con el fotoánodo BiOI/BDD mediante FEC en oscuridad y luz visible respectivamente; destacando que la degradación de este compuesto se realizó con una mayor eficiencia con la modificación de BiOI/BDD que con la modificación de BiOCl/TiO<sub>2</sub>.

## 7. CONCLUSIONES

Se degradó la muestra sintética de fenol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) en  $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  a través del proceso de oxidación electroquímica (OE) aplicando  $2,22 \text{ mA cm}^{-2}$  determinada como la densidad de corriente óptima para este proceso, obteniendo un  $81,59\%$  de degradación y un  $65,63\%$  de mineralización en remoción de DQO, en 120 minutos de tratamiento.

Se caracterizó el electrodo de BDD que fue modificado por del método de electrodeposición con BiOI a través de la caracterización electroquímica por cronoamperometría y voltametría cíclica, en dónde se observó un aumento de la respuesta de fotocorriente del electrodo modificado en presencia del electrolito estudiado ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  fenol,  $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ) en comparación a la respuesta obtenida con el electrodo de BDD desnudo.

El proceso de fotoelectrocatalisis en irradiación de luz visible es menos eficiente en la degradación y mineralización de fenol que la oxidación electroquímica; alcanzando un  $71,86\%$  de degradación y un  $54,29\%$  de mineralización en remoción de DQO mientras que, la OE alcanzó un  $81,59\%$  de degradación y un  $65,63\%$  de mineralización en remoción de DQO, en 120 minutos de tratamiento.

## 8. RECOMENDACIONES

Se recomienda optimizar el método de modificación de BiOI/BDD para alcanzar una mejor deposición del BiOI sobre el BDD tomando en cuenta otros factores que afectan a la modificación del electrodo como la síntesis de las nanopartículas de BiOI, el número de capas depositadas, la naturaleza del electrodo de soporte, así como la cristalinidad y adherencia de las nanopartículas de BiOI mediante el proceso estudiado. Con esta optimización del proceso de modificación, se esperaría obtener mejores resultados en la degradación y mineralización del fenol, e incluso se podría mejorar su actividad fotocatalítica realizando una modificación de BiOI/TiO<sub>2</sub>/BDD con el objetivo de conseguir una heterounión de los catalizadores de tipo p-n-p.

Se recomienda realizar una caracterización por SEM, TEM, EDX y DRX antes, durante y después de la modificación del BDD con BiOI/BDD, para determinar si se depositaron correctamente las nanopartículas en suspensión de BiOI en el electrodo de BDD.

Se recomienda aumentar el tiempo de estudio de la degradación y mineralización del fenol a través de la FEC y OE con el ánodo modificado de BiOI/BDD, con la finalidad de conseguir mejores resultados en los porcentajes a obtener.

Se recomienda realizar ensayos de degradación con FEC en luz UV a fin de determinar el porcentaje de degradación obtenido del fenol bajo irradiación de este tipo de luz, y su influencia en la caracterización del fotoánodo de BiOI/BDD.

## 9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2008). Resumen de Salud Pública. Fenol. *División de Toxicología y Medicina Ambiental*, 11. [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs115.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs115.pdf)
- Alonso-Vante, N. (2002). *Electroquímica y electrocatálisis* (N. Alonso - Vante (ed.); 1st ed.). e-libro.
- Alulema-Pullupaxi, P. (2020). *ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE GLIFOSATO EN MEDIO ACUOSO MEDIANTE FOTOELECTROCATÁLISIS EMPLEANDO UN ELECTRODO DE DIAMANTE DOPADO CON BORO MODIFICADO CON DIÓXIDO DE TITANIO COMO FOTOÁNODO*. Escuela Politécnica Nacional.
- Antinao, I. (2018). *Evaluación del oxiyoduro de bismuto como una alternativa para la descontaminación de aguas impactadas con atrazina y con presencia de materia orgánica natural*. Universidad de Concepción.
- Badillo Campos, E. T. (2017). *ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE BiOX (X = Cl, Br, I) SINTETIZADO POR COPRECIPITACIÓN EN PRESENCIA DE EDTA*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>
- Bukowska, B., & Kowalska, S. (2003). The presence and toxicity of phenol derivatives – their effect on human erythrocytes. *Current Topics in Biophysics*, 27(2), 43–51. <https://www.researchgate.net/publication/269274689>
- Chávez Sifontes, M. (2005). *Degradación fotocatalítica de fenol mediante TiO<sub>2</sub> en suspensión acuosa*. Universidad de El Salvador.
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- Espinoza-Montero, P. J., Vasquez-Medrano, R., Ibanez, J. G., & Frontana-Uribe, B. A. (2013). Efficient Anodic Degradation of Phenol Paired to Improved Cathodic Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at BDD Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(7), G3171–G3177. <https://doi.org/10.1149/2.027307jes>
- HACH Company. (2000). *Manual de análisis de agua* (2nd ed.). HACH. <https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id = 7639984469>
- Kusmierek, E. (2020). *Photoelectrocatalytic Wastewater*. 1–49.
- Orimolade, B. O., Koiki, B. A., Peleyeju, G. M., & Arotiba, O. A. (2019). Visible light driven photoelectrocatalysis on a FTO/BiVO<sub>4</sub>/BiOI anode for water treatment involving

- emerging pharmaceutical pollutants. *Electrochimica Acta*, 307, 285–292. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.217>
- Petrucci, R., Herring, F. G., Madura, J., & Bissonnette, C. (2011). *Química General* (10th ed.). Pearson Educación.
- Rodríguez, M. (2003). Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement. *Department D'Enginyeria Química I Metal·lúrgia*, 296. <http://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/35398>
- Sánchez Rodríguez, D. (Instituto P. de I. C. y T. (2015). *Evaluacion de oxiclóruros de bismuto como fotocatalizadores en la degradacion de rodamina B y fenol*. 108.
- Sillanpää, M., & Shestakova, M. (2017). Electrochemical Water Treatment Methods. In *Electrochemical Water Treatment Methods: Fundamentals, Methods and Full Scale Applications*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811462-9.00002-5>
- Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J., & Wang, X. (2014). Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5234–5244. <https://doi.org/10.1039/c4cs00126e>
- Wang, J. L., & Xu, L. J. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), 251–325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>
- Ye, L., Su, Y., Jin, X., Xie, H., & Zhang, C. (2014). Recent advances in BiOX (X = Cl, Br and I) photocatalysts: Synthesis, modification, facet effects and mechanisms. *Environmental Science: Nano*, 1(2), 90–112. <https://doi.org/10.1039/c3en00098b>
- Zhang, Y., Wang, Q., Liu, D., Wang, Q., Li, T., & Wang, Z. (2020). Applied Surface Science Cu<sub>2</sub>O-BiOI isotype (p-p) heterojunction: Boosted visible-light-driven photoelectrochemical activity for non-enzymatic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensing. *Applied Surface Science*, 521(April), 146434. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146434>

## 10. ANEXOS

**Tabla 3. Datos obtenidos del estudio de densidad de corriente vs potencial de ánodo para poder definir la densidad de corriente óptima a utilizar en el estudio de oxidación electroquímica.**

<b>I(A) celda</b>	<b>I(mA) celda</b>	<b>E(V) ánodo</b>	<b>Densidad de corriente. j (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>E (V) celda</b>
0.001	1	1.76	0.111	2.82
0.005	5	1.92	0.556	3.37
0.01	10	2.03	1.111	3.62
0.012	12	2.09	1.333	3.74
0.014	14	2.17	1.556	3.88
0.015	15	2.21	1.667	3.93
0.016	16	2.24	1.778	3.96
0.018	18	2.27	2	3.98
0.02	20	2.3	2.222	4.03
0.025	25	2.34	2.778	4.06

0.035	35	2.41	3.889	4.19
0.05	50	2.48	5.556	4.34
0.07	70	2.62	7.778	4.58
0.1	100	2.75	11.111	4.89
0.15	150	2.92	16.667	5.45

**Tabla 4. Datos obtenidos de las concentraciones obtenidas en las repeticiones 1 y 2 de la degradación del fenol a  $1.67 \text{ mA cm}^{-2}$ , concentración promedio de los valores obtenidos de fenol degradado,  $\ln$  de la concentración de fenol promedio, porcentaje de degradación obtenido para cada tiempo estudiado en el proceso de oxidación electroquímica.**

<b>Tiempo</b>	<b>[fenol] <sub>1</sub></b>	<b>[fenol] <sub>2</sub></b>	<b>[fenol] Promedio</b>	<b><math>\ln (C_0/C)</math> [fenol] promedio</b>	<b>%Degradación</b>
0	100	100	100	0	0
20	63.27	66.56	64.92	0.43208	35.08
40	54.2	56.65	55.42	0.590174	44.58
60	48.97	50.33	49.65	0.700201	50.35
80	44.44	43.44	43.94	0.822435	56.06
100	39.95	41.58	40.76	0.897372	59.24

120	27.92	31.46	29.69	1.214392	70.31
-----	-------	-------	-------	----------	-------

**Tabla 5. Datos obtenidos de las concentraciones obtenidas en las repeticiones 1 y 2 de la degradación del fenol a  $2,22 \text{ mA cm}^{-2}$ , concentración promedio de los valores obtenidos de fenol degradado, ln de la concentración de fenol promedio, porcentaje de degradación obtenido para cada tiempo estudiado en el proceso de oxidación electroquímica.**

<b>Tiempo</b>	<b>[fenol] <sub>1</sub></b>	<b>[fenol] <sub>2</sub></b>	<b>[fenol] Promedio</b>	<b>ln (Co/C) [fenol] promedio</b>	<b>%Degradación</b>
0	100	100	100	0	0
20	56.81	61.1	58.96	0.528387	41.04
40	49.69	50.2	49.94	0.694286	50.06
60	45.99	46.98	46.49	0.765992	53.51
80	40.15	36.05	38.1	0.964884	61.9
100	25.16	23.4	24.28	1.415621	75.72
120	18.03	18.78	18.41	1.692406	81.59

**Tabla 6. Datos obtenidos de las concentraciones obtenidas en las repeticiones 1 y 2 de la degradación del fenol a  $2,78 \text{ mA cm}^{-2}$ , concentración promedio de los valores obtenidos de fenol degradado, ln de la concentración de fenol promedio, porcentaje de degradación obtenido para cada tiempo estudiado en el proceso de oxidación electroquímica.**

<b>Tiempo</b>	<b>[fenol] <sub>1</sub></b>	<b>[fenol] <sub>2</sub></b>	<b>[fenol] Promedio</b>	<b>ln (Co/C) [fenol] promedio</b>	<b>%Degradación</b>
0	100	100	100	0	0

20	59.94	58.85	59.4	0.520945	40.6
40	53.77	49.42	51.6	0.661704	48.4
60	51.99	42.64	47.32	0.748325	52.68
80	42.49	32.06	37.27	0.986887	62.73
100	22.63	28.37	25.5	1.366464	74.5
120	13.66	21.41	17.54	1.740832	82.46

**Tabla 7. Datos obtenidos para el proceso de DQO para la densidad de corriente óptima  $2,22 \text{ mA cm}^{-2}$  mediante el proceso de oxidación electroquímica.**

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración DQO (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>	<b>Porcentaje de Mineralización (%)</b>
0	256	0.00
20	229.5	10.35
40	207.5	18.95
60	161	37.11
80	126.5	50.59

100	106	58.59
120	88	65.63

**Tabla 8. Datos obtenidos del estudio de densidad de corriente vs potencial de ánodo para poder definir la densidad de corriente óptima a utilizar en el estudio de fotoelectrocatalisis.**

<b>I(A) celda</b>	<b>I(mA) celda</b>	<b>Potencial de ánodo (V)</b>	<b>Densidad de corriente, j (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Potencial de celda (V)</b>
0.001	1	1.69	0.11	1.84
0.002	2	1.74	0.22	2.20
0.004	4	1.85	0.44	2.56
0.006	6	1.90	0.67	2.92
0.008	8	1.98	0.89	3.21
0.010	10	2.04	1.11	3.40
0.012	12	2.14	1.33	3.49
0.014	14	2.21	1.56	3.61
0.016	16	2.22	1.78	3.64

0.018	18	2.25	2.00	3.72
0.020	20	2.34	2.22	3.84
0.022	22	2.36	2.44	3.86
0.024	24	2.40	2.67	3.90
0.026	26	2.45	2.89	3.98
0.028	28	2.46	3.11	4.00
0.030	30	2.48	3.33	4.02
0.032	32	2.50	3.56	4.04
0.035	35	2.54	3.89	4.07
0.050	50	2.60	5.56	4.28
0.070	70	2.70	7.78	4.51
0.100	100	2.82	11.11	4.90
0.150	150	3.02	16.67	5.52

**Tabla 9.**Datos obtenidos de las concentraciones obtenidas en las repeticiones 1 y 2 de la degradación del fenol a  $1,78 \text{ mA cm}^{-2}$ , concentración promedio de los valores obtenidos de fenol degradado, ln de la concentración de fenol promedio, porcentaje de degradación obtenido para cada tiempo estudiado en el proceso de fotoelectrooxidación en oscuridad.

<b>Tiempo</b>	<b>[fenol] 1</b>	<b>[fenol] 2</b>	<b>[fenol] Promedio</b>	<b>ln (Co/C) [fenol] promedio</b>	<b>%Degradación</b>
0	100.00	100.00	100.00	0	0
20	52.31	61.81	57.06	0.561081	42.94
40	45.48	57.03	51.26	0.668315	48.74
60	45.06	49.54	47.30	0.748661	52.70
80	37.13	39.26	38.20	0.962430	61.80
100	29.71	36.13	32.92	1.110994	67.08
120	23.50	30.98	27.24	1.300423	72.76

**Tabla 10.** Datos obtenidos de las concentraciones obtenidas en las repeticiones 1 y 2 de la degradación del fenol a  $1,78 \text{ mA cm}^{-2}$ , concentración promedio de los valores obtenidos de fenol degradado, ln de la concentración de fenol promedio, porcentaje de degradación obtenido para cada tiempo estudiado en el proceso de fotoelectrooxidación con irradiación de luz visible.

<b>Tiempo</b>	<b>[fenol] 1</b>	<b>[fenol] 2</b>	<b>[fenol] Promedio</b>	<b>ln (Co/C) [fenol] promedio</b>	<b>%Degradación</b>
---------------	------------------	------------------	-------------------------	-----------------------------------	---------------------

0	100.00	100.00	100.00	0	0
20	55.56	56.57	56.07	0.578647	43.93
40	52.10	53.12	52.61	0.642217	47.39
60	45.71	49.48	47.59	0.742482	52.41
80	38.55	37.10	37.83	0.972180	62.17
100	31.24	38.21	34.73	1.057706	65.27
120	25.01	31.27	28.14	1.268059	71.86

**Tabla 11.** Datos obtenidos para el proceso de DQO para la densidad de corriente óptima 1,78 mA cm<sup>-2</sup> mediante el proceso de fotoelectrocatalisis en oscuridad.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración DQO Promedio (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Porcentaje de mineralización (%)</b>
0	268	0.00
20	239	10.82
40	204.5	23.69

60	169	36.94
80	134	50.00
100	123.5	53.92
120	109.5	59.14

**Tabla 12.** Datos obtenidos para el proceso de DQO para la densidad de corriente óptima 1,78 mA cm<sup>-2</sup> mediante el proceso de fotoelectrocatalisis en presencia de luz visible.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Concentración DQO Promedio (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Porcentaje de mineralización (%)</b>
0	268	0.00
20	255	4.85
40	218	18.66
60	186.5	30.41
80	146	45.52
100	133	50.37

120	122.5	54.29
-----	-------	-------