

LOS MECANISMOS DE DESTRUCCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS

María Alejandra Grela, Bárbara Loeb, Gloria M. Restrepo, María Gabriela Lagorio y Enrique San Román

1. PROCESOS PRIMARIOS EN FOTOCATÁLISIS

En el [Capítulo 1, Sección 3.5](#) se han introducido brevemente los procesos primarios que comprenden la generación del par hueco-electrón y su posterior captura, recombinación o participación en las reacciones de transferencia de carga interfacial [1]. En lo que sigue se ejemplificará el tema con el dióxido de titanio, aunque los conceptos a ser desarrollados son aplicables a otros semiconductores.

Mediante la absorción de un fotón de longitud de onda menor que $h\nu/E_g$, donde E_g es la energía del *bandgap*, un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC), generándose consecuentemente un hueco en la primera [2]:



Las especies fotogeneradas pueden participar en reacciones redox con diversas especies químicas, ya que el hueco en la banda de valencia es fuertemente oxidante y el electrón en la banda de conducción es moderadamente reductor (ver [Figura 8, Capítulo 4](#)).

En los sistemas acuosos los constituyentes más importantes son el agua, el oxígeno molecular y otras especies disueltas, eventualmente contaminantes a ser removidos del sistema. Los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente son capturados por el agua o grupos $\text{OH}^\bullet$ superficiales formando radicales hidroxilo, normalmente retenidos en la superficie del catalizador [1]:



Estos radicales son altamente reactivos frente a la mayoría de las moléculas orgánicas y muchas especies inorgánicas. En el primer caso, a través de reacciones de abstracción de hidrógeno o de adición a dobles ligaduras o a anillos aromáticos, promueven la oxidación de sustratos mediante la formación de radicales libres que reaccionan fácilmente con el oxígeno disuelto, fragmentándose hasta alcanzar eventualmente la mineralización completa. De esta manera los compuestos orgánicos pueden oxidarse con formación de dióxido de carbono, agua y ácidos inorgánicos.

Entretanto, los electrones en la banda de conducción, libres o atrapados en la superficie, reducen al O_2 adsorbido para formar radical superóxido:



En esta forma se reduce la probabilidad de recombinación del par hueco-electrón. Además, el radical superóxido puede reaccionar con diversas especies o generar radicales

hidroxilo, como se verá más adelante. Alternativamente, los electrones pueden reaccionar con especies oxidantes presentes en el sistema.

Los procesos mencionados constituyen una primera aproximación al problema. El estudio de la dinámica de los mismos ha recibido considerable atención en los últimos años con el advenimiento de las técnicas de láser resueltas en el tiempo [3]. Básicamente, éstas involucran la excitación del semiconductor mediante un pulso de muy corta duración (nanosegundos a femtosegundos) seguida de la observación de las especies transitorias generadas por técnicas de absorción o fluorescencia. En la Tabla I se resume el conjunto de procesos primarios y los tiempos característicos determinados en soluciones coloidales de dióxido de titanio de diámetro de partícula igual a 6 nm, en condiciones de baja intensidad de irradiación (menos de un par hueco-electrón por partícula) [4-7]. En el cuadro se distinguen los huecos y los electrones libres o atrapados, ya que poseen distinta reactividad.

Proceso Primario			Tiempo característico ^a
1	Fotogeneración	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow h_{bv}^+ + e_{bc}^-$	fs
2	Captura de los portadores de carga	$h_{bv}^+ + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\}^{\bullet+} (h_{cap}^+)$ $e_{bc}^- + >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow \{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}^- (e_{cap}^-)$	25 ns <30ps
3	Recombinación de los portadores de carga	$e_{bc}^- + h_{bv}^+ \rightarrow \text{TiO}_2$ $e_{bc}^- + h_{cap}^+ \rightarrow \text{TiO}_2$ $e_{cap}^- + h_{bv}^+ \rightarrow \text{TiO}_2$ $e_{cap}^- + h_{cap}^+ \rightarrow \text{TiO}_2$	100ns
4	Procesos de transferencia de carga	$h_{bv}^+, h_{cap}^+ + D \rightarrow D^{\bullet+}$ $e_{bc}^-, e_{cap}^- + A \rightarrow A^{\bullet-}$ $\{>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\}^{\bullet+} + D \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + D^{\bullet+}$ $\{>\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}\}^- + A \rightarrow >\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + A^{\bullet-}$	Ver texto

^a Determinado en soluciones coloidales de dióxido de titanio: diámetro de partícula 6 nm, número de pares hueco-electrón por partícula y por pulso = 0.85, excitación a 335nm, pH= 2.7.

Tabla I. Procesos primarios y tiempos característicos.

Los primeros estudios acerca de la dinámica de las especies fotogeneradas estuvieron limitados a sistemas ópticamente transparentes, en general suspensiones de semiconductor obtenidas por la hidrólisis controlada de precursores inorgánicos u orgánicos, ejemplificados en el caso del dióxido de titanio por el TiCl_4 y el isopropóxido de titanio respectivamente [4-7]. La extensión de las investigaciones a coloides policristalinos, utilizando soles de baja dispersión óptica o técnicas de reflectancia difusa, ha revelado que la estructura del catalizador es un factor determinante de la dinámica de los procesos de recombinación y captura [8-10]. En efecto, la morfología del catalizador afecta el número y la profundidad de las trampas superficiales y por lo tanto la persistencia de las especies capturadas y su reactividad en los procesos de transferencia de carga interfaciales, como se discutirá más adelante [11-15].

Dada la gran diferencia entre las energías de las bandas de valencia y de conducción (*band gap*, aproximadamente 3 eV) el dióxido de titanio es activo sólo en el ultravioleta. La respuesta espectral puede ampliarse dopando el semiconductor con iones metálicos o

recubriéndolo con colorantes que absorben radiación de menor energía [16]. En este último caso, la absorción de radiación promueve a la molécula fotosensibilizadora a un estado excitado que es a la vez mejor donador y mejor aceptor de electrones que el estado fundamental [17]. Generalmente se produce una cesión de electrones desde el estado singlete del colorante a la banda de conducción del semiconductor. La eficiencia de este proceso depende del tipo de adsorción o de la forma de unión química de la molécula de colorante sobre el semiconductor, ya que la transferencia de carga a la banda de conducción debe alcanzarse durante el tiempo de vida del estado excitado [18]. La sensibilización de TiO_2 y otros semiconductores se desarrolló fundamentalmente con la meta tecnológica de convertir luz solar en energía eléctrica en celdas fotoelectroquímicas [19], pero su utilización ha trascendido esta área y tiene también relevancia en fotocatalisis [16]. Ambas aplicaciones aprovechan para distintos fines el electrón generado en la banda de conducción por fotoexcitación del colorante: para cerrar el circuito de una celda fotoelectroquímica (ver cuadro en [Capítulo 6](#)) o para ser transferido a un aceptor en solución [20-21].

2. DINÁMICA DE LAS ESPECIES FOTOGENERADAS

Para poder realizar un análisis adecuado de los factores que determinan la dinámica de los procesos fotocatalíticos debe tenerse en cuenta que cada partícula de semiconductor es un reactor diminuto en el que tienen lugar los procesos redox fotoinducidos [1, 4, 22-23]. Por lo tanto, algunos de los conceptos que se usan habitualmente en cinética o fotoquímica de sistemas homogéneos no son aplicables al problema.

A fin de comprender el alcance de los comentarios anteriores y a manera de ejemplo, consideremos el proceso primario fundamental: la generación del par hueco-electrón (Proceso 1, Tabla I). Si bien la velocidad de este proceso es igual a la cantidad de fotones absorbidos por unidad de tiempo, la variable de interés es, en realidad, la frecuencia con que cada partícula de fotocatalizador absorbe un fotón¹. Es esta cantidad la que determina el número de especies reactivas (h_{bv}^+ , e_{bc}^-) en cada microrreactor [15, 22-24]. Gerischer [24] demostró que la velocidad de generación de pares hueco-electrón en cada partícula de TiO_2 puede expresarse en términos del flujo de fotones incidentes I_0 ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) y el radio de la partícula R (nm) mediante la ecuación (5), donde $\kappa \equiv I_0 / I_s$ es un parámetro adimensional, la intensidad expresada en “número de soles”, e $I_s = 1 \text{ Sol} = 2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, el flujo actínico solar a nivel del mar.

$$v_1 (\text{s}^{-1}) = 1.54 \times 10^{-17} I_0 R^3 = 3.0 \times 10^{-2} \kappa R^3 \quad (5)$$

Considerando $\kappa = 1$ y $R = 15 \text{ nm}$ (radio promedio del TiO_2 Degussa P-25), $v_1 \approx 1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$, lo que significa que, en esas condiciones, las partículas de fotocatalizador permanecen, en promedio, 10 ms a oscuras entre la absorción de dos fotones sucesivos. Si bien estos números son aproximados, resultan adecuados para apreciar algunas ideas fundamentales. A menos que $\kappa \gg 1$ o $R \gg 15 \text{ nm}$; podemos concluir que: (a) la recombinación de las cargas fotogeneradas debe obedecer a una cinética de primer orden [22, 25]; esta afirmación está basada en la suposición de que el tiempo de vida media de los portadores de carga es menor que el tiempo

¹ La intensidad absorbida en fotones por partícula y por unidad de tiempo es $I_{ap} = I_a / N_p$, donde I_a es la intensidad absorbida por toda la muestra y $N_p = C / \rho_{\text{TiO}_2} V_p$ es la densidad de partículas de fotocatalizador. En la ecuación anterior C es la concentración del dióxido de titanio (masa por unidad de volumen), ρ_{TiO_2} la densidad del TiO_2 y V_p el volumen de la partícula, $4/3\pi R^3$.

que transcurre entre la absorción de dos fotones sucesivos y (b) los procesos de transferencia multielectrónica son poco probables. En efecto, un radical formado en un primer paso de transferencia electrónica seguramente reacciona con el O_2 disuelto o inyecta un electrón en la banda de conducción antes que un segundo par hueco-electrón sea generado en la misma partícula [23, 26].

De lo expuesto anteriormente se desprende que el radio de la partícula y la intensidad de irradiación pueden afectar la cinética y la distribución de los productos de las oxidaciones fotocatalíticas. Muller y colaboradores han demostrado recientemente que el etanol es selectivamente oxidado a acetaldehído en partículas de tamaño micrométrico, mientras que en el caso de partículas cuyo radio es del orden de los nanómetros, los radicales α -hidroxietilo formados en el primer paso intervienen en reacciones secundarias de dimerización o desproporción [27].

Analicemos ahora los factores que determinan las velocidades de los procesos de transferencia de carga interfacial. En fase homogénea, la constante de transferencia electrónica entre un donador D y un aceptor A, puede factorizarse en tres términos según la ecuación (6), donde ν_n es un factor de frecuencia, κ_{el} es el factor electrónico (depende de la distancia entre las especies A y D) y κ_n es el factor nuclear (depende de la energía de activación para el proceso de transferencia electrónica), clásicamente relacionado con el parámetro de reorganización, λ , y la fuerza impulsora para la reacción, ΔG^0 .

$$k_{et} = \nu_n \times \kappa_{el} \times \kappa_n \quad (6)$$

Gerischer ha derivado expresiones similares aplicables a los procesos de transferencia de carga interfacial [24, 28]. Se pueden considerar dos casos diferentes, ejemplificados por la reducción del oxígeno.

Caso 1: La transferencia de carga ocurre entre el aceptor y electrones móviles antes de ser atrapados. La velocidad del proceso $e^-_{bc} + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$ puede expresarse con la ecuación (7) donde n_e es el número de electrones sobre la partícula, ρ el radio efectivo del electrón, R el radio de la partícula, δ la distancia máxima desde la interfaz a la que las moléculas de oxígeno pueden participar en el proceso de transferencia de carga, $[O_2]$ la concentración de oxígeno disuelto y k_{et} la constante de velocidad para la transferencia electrónica dada por la ecuación (6).

$$v(e^- + O_2) = 2\pi\rho^3 \left(\frac{\delta}{R} \right) k_{et} n_e [O_2] \quad (7)$$

El factor nuclear en este caso queda definido por la ecuación (8), donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, $\epsilon_A^0 = \epsilon^0(O_2 / O_2^{\bullet-})$ el potencial redox del aceptor y $\epsilon_i = \epsilon_{BC}$ el potencial correspondiente al electrón, considerado igual al de la banda de conducción (BC) despreciando el *band-bending*.

$$\kappa_n = \exp \left[- \frac{(\epsilon_A^0 - \epsilon_i - \lambda)^2}{4kT\lambda} \right] \quad (8)$$

Caso 2: La transferencia de carga ocurre entre el oxígeno disuelto en solución y electrones capturados en trampas superficiales. La velocidad del proceso $e_{cap}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$

puede expresarse con la ecuación (9), donde n_t es el número de trampas ocupadas en la partícula y k_{et}^T la constante de transferencia electrónica entre los electrones capturados y el oxígeno que se puede calcular con la ecuación (6), en la que el factor nuclear está dado por la ecuación (10).

$$v(e_{cap}^- + O_2) = \frac{2}{3} \pi \delta^3 k_{et}^T n_t [O_2] \quad (9)$$

$$\kappa_n = \exp \left[- \frac{(\epsilon_A^0 - \epsilon_i - \Delta_{TR} - \lambda)^2}{4kT\lambda} \right] \quad (10)$$

En esta ecuación Δ_{TR} es el potencial de las trampas. Tomando valores típicos: $v_n = 10^{12} s^{-1}$, $\kappa_{el} = 1$, $\delta = 3 \times 10^{-8}$ cm, $\rho = 10^{-7}$ cm, $R = 15$ nm, $\lambda_R = 0.5$ eV, y usando las ecuaciones (7) a (10) con $\epsilon_{O_2/O_2^{\bullet-}} - \epsilon_{BC} \cong -0.1$ V a pH = 5, los electrones capturados en trampas de potencial $\Delta_{TR} \cong 0.3$ eV son teóricamente 10^5 veces menos reactivos frente al oxígeno [24-28]. Este análisis, aunque aproximado, permite racionalizar las diferencias encontradas en las eficiencias fotocatalíticas en coloides policristalinos y amorfos [11-15].

Conviene aclarar que deben tenerse en cuenta otros factores, los que pueden modificar potencialmente la fuerza impulsora de la reacción [29-32]. Entre ellos pueden citarse: i) la modificación de la posición de la BC por fenómenos cuánticos en partículas de pocos nanómetros, ii) la dependencia de la BC con el pH, iii) el *band-bending* y iv) la posibilidad de que los electrones reaccionen antes de que ocurra la relajación de los mismos al nivel basal de la banda de conducción.

Más arriba se trataron de presentar argumentos sencillos útiles para un análisis general. Sin embargo, debe reconocerse que el estudio de las reacciones de transferencia electrónica en medios heterogéneos constituye un campo activo y abierto de investigación [33-40]. Mejorar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos depende en gran medida de la comprensión que logremos de los fenómenos que determinan la velocidad de los procesos de transferencia de carga interfacial.

3. PROCESOS ANÓDICOS

En lo que a la eliminación de contaminantes se refiere, el principal objetivo de la fotocatalisis es la mineralización de la materia orgánica, es decir su conversión a dióxido de carbono, agua y ácidos minerales (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl). Los procesos reseñados en la [Sección 1](#) generan un ambiente redox en la superficie del fotocatalizador que promueve las reacciones de oxidación y reducción necesarias. Sin embargo, dada la multiplicidad de reacciones e intermediarios posibles, discernir los mecanismos a través de los cuales tienen lugar las degradaciones fotocatalíticas en solución acuosa es una tarea sumamente complicada.

La técnica de resonancia paramagnética electrónica permite comprobar que la irradiación de suspensiones acuosas conduce a la formación de radicales hidroxilo [25, 41-43]. Es conocido que este radical es altamente reactivo y muy poco selectivo, ya que reacciona con la mayoría de los compuestos orgánicos – donores de electrones, D – en fase homogénea con una constante de velocidad muy próxima al valor difusional, $k_{OH+D} \cong 4 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$. A su vez, desde el punto de vista termodinámico, las reacciones a partir de h_{bv}^+ deben estar

favorecidas respecto de las reacciones a partir de radicales. Por lo tanto, será necesario considerar dos vías diferentes para la oxidación: la directa, que origina el catión radical $D^{\bullet+}$ a partir de la transferencia electrónica desde el donador, y la indirecta, es decir la reacción de los radicales hidroxilo con D. Aunque los primeros intermediarios detectados en las degradaciones de una gran variedad de compuestos aromáticos son en general los derivados hidroxilados [1, 19, 44], debe tenerse en claro que este hecho no necesariamente implica la intervención de los radicales hidroxilo, ya que las mismas especies pueden formarse por la hidrólisis del catión radical.

El ámbito donde se producen las reacciones de ambas especies tampoco permite discriminar fácilmente entre uno u otro reactivo. La alta concentración de moléculas de agua o iones hidroxilo sobre la superficie del catalizador favorece la rápida conversión de h_{pv}^+ . Por otra parte, si bien los radicales hidroxilo pueden migrar hacia el seno de la solución, el corto tiempo de vida resultante de su gran reactividad determina que sus reacciones se verifiquen sobre o en las proximidades de la superficie del fotocatalizador. Por lo tanto, ambos tipos de oxidación deben tener lugar en la misma superficie o en su inmediata cercanía.

Aunque el tema ha sido reiteradamente considerado [1, 31, 45-50], la controversia sobre la naturaleza del agente oxidante en las reacciones fotocatalíticas subsiste y sólo en algunos casos se ha podido arribar a una respuesta concluyente. En general, los intermediarios detectados coinciden con los que se observan usando otras fuentes de radicales, como la reacción de Fenton (ver [Capítulo 1](#)) [51-52]. Pero, como se dijo más arriba, el análisis de los productos de oxidación no permite generalmente discernir entre las dos posibles vías de reacción.

Algunos ejemplos en los que se puede argumentar en favor de uno u otro oxidante son los siguientes. Es conocido que en soluciones acuosas diluidas el fenol es preferencialmente oxidado a través de reacciones homogéneas con radicales hidroxilo, mientras que en soluciones concentradas la oxidación es iniciada por huecos [19]. Los experimentos de láser flash fotólisis son útiles, ya que permiten el estudio de la dinámica de los portadores de carga en semiconductores. Bahnemann y colaboradores [53] han demostrado que la adición de dicloroacetato a soles de dióxido de titanio ocasiona una disminución en la intensidad del espectro asignado a los huecos atrapados, los que sin embargo decaen con la misma cinética. Este hecho representa una evidencia clara y directa en favor de la oxidación por transferencia electrónica a los huecos.

Otras evidencias a favor de uno u otro proceso de oxidación han sido obtenidas utilizando como solvente mezclas de acetonitrilo y agua a fin de controlar la generación de radicales hidroxilo [54], o eligiendo sustratos adecuados que permitan discriminar entre la degradación vía h_{bc}^+ . Por ejemplo, en el caso de la quinolina (compuesta por dos anillos condensados, uno bencénico y otro piridínico) se ha mostrado que el carácter electrofílico del radical hidroxilo determina una reactividad dependiente de los sustituyentes del núcleo bencénico, mientras que la oxidación directa se manifiesta en cambios producidos en el anillo nitrogenado [55]. En el caso del ácido 2,4-diclorofenoxiacético se ha observado un cambio en la distribución de productos al modificar el pH [56]. Se acepta en la actualidad que, dependiendo del sustrato, ambos mecanismos pueden tener lugar en diferentes proporciones [57]. Los factores que determinan la competencia entre el agua y el donador por las vacancias involucran la afinidad de D por la superficie del semiconductor [1, 44, 53] y cuestiones de tipo energético, a través de la posición relativa de la cupla $D^{\bullet+}/D$ respecto de la banda de valencia [30].

El atrapamiento de los huecos en forma de radicales hidroxilo disminuye la probabilidad de recombinación, con lo cual se incrementa adicionalmente la eficiencia del proceso fotocatalítico. El mismo resultado puede conseguirse adicionando un agente oxidante al sistema (ver [Capítulo 1](#)). En algunos casos la reducción de este agente puede contribuir a la formación de radicales hidroxilo (ver [Sección 4](#)) [2, 58]. A esta categoría pertenece el agua oxigenada:



Sin embargo, un exceso de H_2O_2 conduce a la formación de radicales hidroperoxilo, mucho menos reactivos:



El ozono contribuye también a disminuir la probabilidad de recombinación; ecuación (13), y a la formación adicional de radicales hidroxilo.



El radical hidroxilo es una especie común a una serie de procesos oxidativos, entre los cuales la fotocatalisis es un ejemplo [52, 59-60]. Otro es la reacción de Fenton fotoasistida o reacción foto-Fenton (ver [Capítulo 1](#)). La fotólisis de los complejos de hierro que se forman durante la reacción de Fenton en la oscuridad (por ejemplo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) regenera Fe^{2+} y produce radicales hidroxilo [60]:



Además del Fe, otros metales de transición pueden tener efecto similar. Dependiendo del metal y del tipo de complejo formado las longitudes de onda activas oscilan entre 300 y 600 nm [61-62].

Aquí también la adición de oxidantes al sistema puede incrementar la formación de radicales hidroxilo [58]. Así, la reacción foto-Fenton se acelera con la adición de H_2O_2 :



El resultado neto es en este caso la fragmentación fotoasistida del agua oxigenada en dos radicales hidroxilo. El par $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ actúa como catalizador en presencia de luz y el agua oxigenada, consumida durante el proceso, es la especie que se reduce al par que se oxida el sustrato.

La oxidación de compuestos orgánicos mediante radicales hidroxilo (o mediante huecos y posterior hidrólisis) se produce por abstracción de hidrógeno o por adición.

La abstracción de hidrógeno ocurre en compuestos alifáticos saturados o sustituyentes alifáticos de compuestos aromáticos y conduce a la formación de especies orgánicas radicalarias que, en presencia de oxígeno molecular, producen radicales peroxilo:



Ello desencadena una compleja secuencia de reacciones con formación de peróxidos, radicales alcoxilo, etc. que conduce finalmente a la fragmentación de la molécula y a la oxidación progresiva de los fragmentos [52].

La adición a compuestos alifáticos insaturados o a compuestos aromáticos conduce también a la formación de radicales orgánicos, con formación sucesiva de radicales peroxilo a través de la reacción con oxígeno molecular.



Finalmente, en el caso de que la molécula posea átomos o grupos donores de electrones puede producirse la reacción de transferencia de carga:



Se ha demostrado ampliamente que se puede lograr la mineralización completa de una gran variedad de compuestos orgánicos. A medida que se incrementa la complejidad del sustrato a degradar se hace más difícil determinar el mecanismo, ya que las especies originadas en los primeros pasos pueden degradarse mediante procesos oscuros o acumularse y competir con el sustrato original por los huecos y radicales hidroxilo. Este hecho impide también inferir cual será la eficiencia fotónica global (ver [Sección 5](#)). Un caso relativamente sencillo que ilustra los procesos anódicos fundamentales y permite poner en evidencia los primeros pasos que conducen a la mineralización, el rol distintivo de los huecos y posibles vías de fragmentación molecular es la oxidación fotocatalítica de acetato [63]:



Existen desafortunadamente muy pocos casos en la bibliografía donde se ha hecho un análisis cuidadoso de los intermediarios. Por razones de espacio se remite al lector a las referencias originales [64-67].

4. PROCESOS CATÓDICOS

Los procesos reductivos están vinculados con la suerte del electrón libre o capturado en la superficie del semiconductor. En medios aeróbicos, habituales en procesos fotocatalíticos medioambientales, el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora, conduciendo a la formación de radical superóxido, $O_2^{\bullet-}$, o su ácido conjugado, el radical hidroperoxilo, $HO_2^{\bullet}$. Este proceso está seguido generalmente por la formación de H_2O_2 (ver [Capítulo 1 Sección 3.5](#)), ecuación (26), o su reacción equivalente en medio ácido.



A concentraciones de agua oxigenada suficientemente alta es posible la formación de radicales hidroxilo por reacción con electrones, ecuación (11), o con radicales superóxido,

ecuación (27). De esta forma, indirectamente, los procesos catódicos pueden también activar la oxidación de sustratos [68-69].



El mantenimiento de la electroneutralidad del sistema requiere que los procesos de oxidación y reducción se verifiquen simultáneamente. Así, si el objetivo de la fotocatalisis es la *oxidación* de un sustrato, los electrones de la banda de conducción deben ser consumidos mediante la reducción de O_2 , ecuación (4), u otros oxidantes (por ejemplo, ecuaciones (11) y (13)). Por el contrario, si el objetivo es la *reducción*, todas las otras especies reducibles, tales como el O_2 , deben ser eliminadas [70].

Como regla, los primeros pasos en la degradación de compuestos orgánicos implican la vía anódica, mediante la oxidación del sustrato a través de su reacción con radicales hidroxilo, eventualmente generados en la reacción catódica, o huecos (ver [Sección 3](#)). La reducción directa del sustrato ocurre por lo general sólo cuando éste posee átomos de carbono en su más alto estado de oxidación, como sucede en los compuestos perhalogenados, y, por ende, no pueden ser atacados oxidativamente [63]. La vía reductiva es importante también en compuestos nitroaromáticos, con formación de cantidades apreciables de iones amonio. Esto ocurriría en el caso de la descomposición de nitrofenoles [71].

De acuerdo con lo dicho más arriba, para que la descomposición del sustrato pueda ser iniciada por la vía reductiva, en condiciones aeróbicas éste debe competir por el electrón con el oxígeno. Las reducciones fotocatalíticas son menos frecuentes que las oxidaciones, probablemente porque la capacidad reductora del electrón en la banda de conducción es insuficiente o, al menos, mucho menor que la capacidad oxidante del hueco o el radical hidroxilo. El electrón capturado es mucho menos reductor que el electrón acuoso, e_{ac}^- , que se genera, por ejemplo, por radiólisis. Otra posible explicación para la menor frecuencia de las reducciones frente a las oxidaciones fotocatalíticas es cinética, en el sentido de que la mayoría de los sustratos reducibles no pueden competir con el oxígeno en atrapar los electrones incorporados a la banda de conducción [19].

No obstante el análisis anterior se ha comunicado la fotorreducción de algunos sustratos orgánicos, muchos de ellos de relevancia medioambiental, en particular compuestos halogenados [72-76]. El proceso se favorece en presencia de donores de electrones [77], como ocurre con la reducción de metilviológeno en presencia de alcohol polivinílico [78-79].

Choi y Hoffman estudiaron la fotorreducción de CCl_4 en una suspensión de TiO_2 en presencia de donores de electrones en un amplio intervalo de pH [80]. Los autores sugirieron que el proceso inicial podría involucrar la transferencia de uno o dos electrones:



En medios anaeróbicos los radicales formados pueden recombinarse formando percloroetano y percloroetileno. El radical diclorometileno puede reaccionar con agua formando CO, ecuación (30), y finalmente CO_2 por oxidación ulterior del CO. La ecuación (31) representa la reacción total.



En presencia de oxígeno, las posibles vías de reacción del radical $\text{CCl}_3^\bullet$ pueden esquematizarse como sigue [63]:

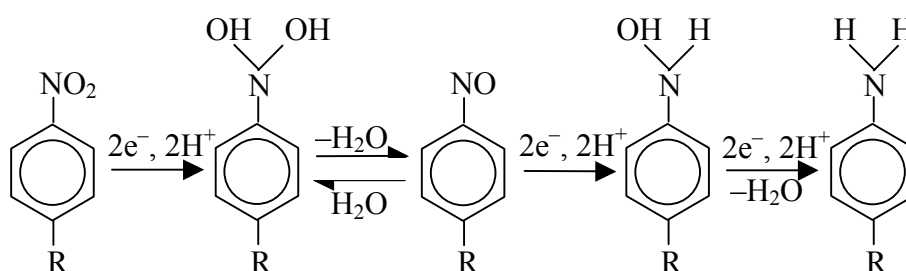


Otro ejemplo de fotorreducción es la deshalogenación de 1,1,2-triclorotrifluoroetano en suspensiones de TiO_2 en presencia de iones formiato y en ausencia de aire [74]. Los productos principales de la reacción son 1,2-diclorotrifluoroetano y iones cloruro.

Un grupo de compuestos orgánicos de interés en el presente contexto está formado por los nitroderivados [77, 81-83]. Un trabajo pionero y ampliamente citado en el tema es el de Mahdavi y colaboradores [81], en el cual se discute la reducción de los grupos nitro a grupos amino, tanto en compuestos alifáticos como aromáticos. Las características generales de la reacción son las siguientes:

- i) El rendimiento disminuye con la concentración del nitrocompuesto.
- ii) La velocidad de reacción es mayor cuanto más bajo es el potencial redox del mismo.
- iii) Contrariamente a lo esperable, la presencia de donores de electrones en el sistema reduce la eficiencia del proceso. Esto se interpreta como una evidencia de la alta velocidad de transferencia electrónica desde el semiconductor al nitrocompuesto y la baja velocidad de recombinación.
- iv) La eficiencia de la reducción aumenta marcadamente con la concentración de protones.

El mecanismo propuesto a partir de las consideraciones precedentes es el siguiente:



Además, basándose en consideraciones estequiométricas, los autores establecieron que el solvente, 2-propanol, se oxida coordinadamente con la reducción del nitrocompuesto, generando acetona e hidrógeno molecular. El efecto del tipo de alcohol fue estudiado en mayor detalle por Brezová *et al.* [82], detectando que la velocidad de fotorreducción se ve fuertemente afectada por parámetros tales como la viscosidad, la polaridad y la polarizabilidad del solvente. Las mayores velocidades de reacción se obtienen usando metanol.

Teniendo en cuenta la evidencia experimental se propuso el uso de la fotocatalisis para la purificación de aguas contaminadas con especies nitradas, tales como trinitrotolueno. Aunque en estos casos también se observa fotodegradación en ausencia de TiO_2 , las velocidades de reacción obtenidas de este modo son mucho menores.

En cuanto a la fotorreducción de compuestos inorgánicos, los procesos de transferencia electrónica desde la banda de conducción del semiconductor a cationes metálicos se comenzaron a estudiar hace tiempo, particularmente por su interés en sistemas de procesamiento de imágenes (*imaging systems*) [84]. Posteriormente, se empleó la deposición de metales sobre semiconductores con el fin de optimizar su uso como electrodos en fotocatalisis. Desde el punto de vista medioambiental, la transferencia de electrones desde semiconductores irradiados a cationes en solución tiene interés en la recuperación de metales preciosos o la eliminación de cationes tóxicos.

Desde la perspectiva mencionada al comienzo de esta sección, la presencia de cationes metálicos en medios acuosos, como aguas de desecho industrial, puede afectar notablemente la eficiencia de los procesos de oxidación fotocatalítica. El efecto, que puede ser tanto positivo como negativo, depende de la naturaleza del ion y de su concentración (Ref. 69 y referencias citadas). El aumento de la velocidad de fotooxidación se ha atribuido a la capacidad de los cationes metálicos de atrapar electrones de la banda de conducción, reduciendo de esta manera la probabilidad de recombinación, uno de los factores que más fuertemente afectan el rendimiento de la reacción fotocatalítica.

Desde el punto de vista termodinámico, un catión metálico puede ser reducido por los electrones de la banda de conducción siempre que su potencial de reducción sea menos negativo que el nivel de Fermi del semiconductor [84]. Los huecos de la banda de valencia deben oxidar simultáneamente al agua u otra especie reductora.

Visto en forma global, los electrones son transferidos desde el agua o el agente reductor al catión metálico por medio del semiconductor excitado. Este hecho fue comprobado para el depósito de Pt sobre TiO_2 en polvo desde H_2PtCl_6 o Na_2PtCl_6 [84]. Este proceso es importante, tanto desde el punto de vista económico como medioambiental, ya que el platino metálico puede ser separado del fotocatalizador usando agua regia o Cl_2 en HCl sin alterar al TiO_2 , el que puede ser entonces reciclado. En este caso particular, el proceso catódico está dado por la ecuación (36) y la reacción global, considerando la oxidación del agua como el proceso anódico, viene dada por la ecuación (37) [61].



Se remite a la literatura para una revisión exhaustiva acerca de la participación de iones de metales de transición en procesos fotocatalíticos [69].

5. EFICIENCIAS Y RENDIMIENTOS CUÁNTICOS

Hemos visto que la heterogeneidad de los sistemas fotocatalíticos determina que la dinámica de los procesos elementales difiera de la observada en sistemas homogéneos. Veremos ahora que dicha heterogeneidad afecta también la eficiencia de los procesos fotocatalíticos y determina que los métodos usuales para el cálculo de rendimientos cuánticos, imprescindibles para comparar distintos fotocatalizadores y establecer mecanismos de reacción, no sean aplicables.

La principal dificultad en la determinación de rendimientos cuánticos en medios que dispersan la radiación (sólidos o suspensiones de partículas de diámetro comparable o superior a la longitud de onda de irradiación) radica en la dificultad de medir con precisión el

flujo de fotones absorbido. Por otra parte, cuando se diseña un sistema fotocatalítico es preciso tener en cuenta que la eficiencia del proceso se ve reducida por la dispersión de luz, la cual determina que la penetración de la radiación incidente sea escasa.

Cuando un haz de luz monocromática de longitud de onda λ incide sobre un sólido, una fracción α_λ es absorbida, una fracción T_λ es transmitida y una fracción R_λ es reflejada en forma difusa o especular:

$$1 = \alpha_\lambda + T_\lambda + R_\lambda \quad (38)$$

La fracción transmitida es nula generalmente para una capa de sólido opaco de 1 a 3 mm de espesor [85-86]. En este caso se dice que el sólido es ópticamente denso. Luego, la medición de la reflectancia de una capa gruesa de sólido opaco alcanza para evaluar la fracción absorbida. La determinación suele realizarse en un espectrofotómetro UV-visible equipado con una esfera integradora. La teoría de Kubelka-Munk para sólidos ópticamente densos [85] permite correlacionar la reflectancia difusa con propiedades intrínsecas del semiconductor:

$$F(R_\lambda) = \frac{(1 - R_\lambda)^2}{2R_\lambda} = \frac{k(\lambda)}{s(\lambda)} \quad (39)$$

donde $k(\lambda)$ y $s(\lambda)$ son respectivamente los coeficientes de absorción y de dispersión del semiconductor a la longitud de onda de la radiación incidente y $F(R)$ se conoce como la función de remisión del material. A partir de las ecuaciones anteriores y despreciando la contribución especular a la reflectancia, la fracción α puede calcularse conociendo $k(\lambda)$ y $s(\lambda)$ a partir de:

$$\frac{\alpha_\lambda^2}{2(1 - \alpha_\lambda)} = \frac{k(\lambda)}{s(\lambda)} \quad (40)$$

La fracción de luz absorbida decrece fuertemente a medida que la función de remisión disminuye, lo cual ocurre para valores bajos de k y altos de s . Para un material altamente reflectante como el TiO_2 esta fracción es normalmente pequeña, particularmente a longitudes de onda cercanas al origen de la banda de absorción, y decrece fuertemente cuando el espesor del sólido disminuye, incrementándose la fracción de luz transmitida.

Si en lugar de tratarse de un fotocatalizador sólido formando una capa ópticamente densa se cuenta con una suspensión, las ecuaciones anteriores dejan de ser aplicables. Sin embargo se cumplen esencialmente las mismas reglas. A bajas concentraciones de fotocatalizador la fracción de luz transmitida es importante, mientras que a altas concentraciones la penetración de la luz es escasa y, en todo caso, la alta reflectancia del material determina que la fracción de luz absorbida sea baja. El [Capítulo 10](#) discute la forma de modelar estos fenómenos para el diseño de reactores fotocatalíticos.

Sumado a estos factores, un rendimiento cuántico bajo para la reacción de oxidorreducción determina una disminución en la eficiencia global, lo cual redundará a su vez en la exigencia de tiempos de iluminación relativamente altos. Otras causas de disminución de la eficiencia de una reacción fotocatalítica son la recombinación de portadores de carga y una adsorción ineficiente del sustrato. El diseño de procesos y reactores fotocatalíticos debe tener en cuenta todos estos factores.

La aproximación seguida normalmente parte de la definición de la eficiencia fotónica como [87]:

$$\xi = \frac{\text{número de moléculas transformadas o producidas}}{\text{número de fotones incidentes dentro del reactor fotocatalítico}} \quad (41)$$

Esta magnitud depende de la geometría del reactor, de la naturaleza de sus componentes, de la fuente de radiación utilizada, de la longitud de onda de la radiación incidente, de las propiedades del fotocatalizador empleado, etc. Por lo tanto, se suelen referir las eficiencias a la de una reacción conocida llevada a cabo en condiciones idénticas. Normalmente se suele usar la oxidación de fenol como reacción testigo.

Por otra parte, el rendimiento cuántico se define como [87]:

$$\phi = \frac{\text{número de eventos}^*}{\text{número de fotones absorbidos por el fotocatalizador}} \quad (42)$$

(*generación de una molécula determinada, recombinación de un par hueco-electrón, etc.)

El cálculo de rendimientos cuánticos requiere disponer de métodos apropiados para conocer la fracción de luz absorbida. En un medio transparente la evaluación es relativamente sencilla aún en el caso de irradiación policromática [88] pero la misma es más complicada, como se expusiera más arriba, en sistemas de partículas en suspensión que reflejan y dispersan la radiación.

Eventualmente, las eficiencias fotónicas pueden correlacionarse con los rendimientos cuánticos a través de la ecuación (43), donde el factor entre paréntesis es la eficiencia fotónica relativa. El cálculo de rendimientos cuánticos es imprescindible si se requiere conocer los factores que determinan el valor de la eficiencia fotónica para poder optimizar las variables operativas del proceso utilizando herramientas racionales. En efecto, las vías de optimización de un proceso en que la radiación incidente es ineficientemente aprovechada por un manejo inadecuado de la dispersión de luz no son las mismas que las de otro en que la baja eficiencia está conectada directamente con la reacción fotoquímica.

$$\phi = (\xi / \xi_{\text{referencia}}) \cdot \phi_{\text{referencia}} \quad (43)$$

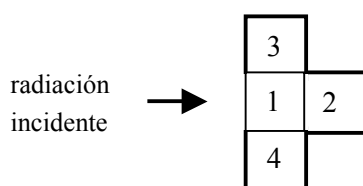
Se han propuesto diversos métodos para calcular la fracción de luz absorbida, válidos cuando el tamaño de las partículas del catalizador es mucho mayor que la longitud de onda de la radiación incidente, de forma tal que se aplican las leyes de la óptica geométrica y puede excluirse la dispersión Rayleigh o Mie [89].

Augugliaro y colaboradores determinaron el flujo de fotones absorbidos por sólidos policristalinos en suspensión [90]. La determinación de la fracción de luz absorbida se basa en obtener la fracción de luz dispersada por extrapolación, midiendo la fracción transmitida en función del espesor a concentración de fotocatalizador constante o en función de la concentración a espesor constante. Este método fue utilizado para suspensiones con diámetro de partículas entre 40 y 500 μm y longitudes de onda para la radiación incidente entre 200 y 600 nm.

Ballardini y Gandolfi usaron una celda cuadrada de paredes transparentes inserta en una celda cilíndrica de paredes negras que tiene una entrada de luz lateral [91]. En un primer paso se llena la celda central con una solución actinométrica apropiada, de concentración tal que absorba todos los fotones provenientes de la radiación incidente. A partir de la degradación

del actinómetro se obtiene el número de fotones incidentes. En un segundo paso, la solución actinométrica en la celda interior se reemplaza por la suspensión a ser estudiada y se ubica una solución actinométrica en la celda cilíndrica. Ahora el actinómetro registra los fotones dispersados por la suspensión. Sustrayendo del número de fotones incidentes el número de fotones registrados en el segundo paso en la celda cilíndrica se obtiene el número de fotones absorbidos por la suspensión. Se consideran despreciables las pérdidas de luz por la parte superior e inferior y la dispersión por la cara frontal.

Un método similar fue propuesto por Serpone [92]. Se emplean cuatro celdas cuadradas con caras transparentes ubicadas según el siguiente esquema:



Las paredes externas, excepto la cara por donde entra la luz, están ennegrecidas y las partes superior e inferior se cierran con superficies espejadas. Las celdas periféricas se cargan con un actinómetro. En un primer experimento se llena la celda 1 con un actinómetro con absorción total para determinar el flujo de fotones incidentes. En un segundo experimento se llena la celda 1 con la suspensión a estudiar y se determina en la celda 3 la radiación transmitida y dispersada, mientras que en las celdas 2 y 4 se determina solamente la radiación dispersada por la suspensión. Suponiendo que la radiación dispersada a través de la cara frontal es igual que la que reciben las celdas 2 o 4, puede estimarse la cantidad de fotones netos que fueron absorbidos por la suspensión.

Los tres métodos requieren actinómetros y arreglos experimentales especiales. Otros autores utilizan instrumental convencional para lograr el mismo propósito. Este es el caso del método de Sun y Bolton [43,93], que usa una celda de camino óptico pequeño (0,2 mm) colocada en la posición de la muestra en el accesorio de esfera integradora de un espectrofotómetro utilizado para mediciones de reflectancia difusa, con una placa reflectante de sulfato de bario detrás. La fracción de luz absorbida es en este caso (ver ecuación (38)):

$$\alpha_{\lambda} = (1 - R_{\lambda}) / 2 \quad (44)$$

Donde el denominador 2 proviene de que la luz realiza dos pasajes por la celda. Dado que el paso óptico usado es muy pequeño, las pérdidas de luz por las caras laterales resultan despreciables. Ello mismo determina, sin embargo, que el arreglo no pueda ser utilizado para mediciones cinéticas convencionales. Efectivamente, los autores proponen el método para determinar el rendimiento cuántico de generación fotoquímica de radicales siguiendo la reacción por resonancia paramagnética electrónica.

Amore y colaboradores desarrollaron un método que aúna la simplicidad del arreglo experimental de Sun y Bolton con la metodología de Serpone y colaboradores y que permite la determinación de rendimientos cuánticos en celdas convencionales de 10 mm de paso óptico [94]. Las pérdidas laterales se estiman en este caso en base a la reflectancia no especular, medida en un espectrofotómetro convencional de reflectancia difusa, y se corrige en base a ello la ecuación (38), calculando así α_{λ} .

El método es aplicable también a sistemas compuestos por un colorante inmovilizado en un soporte. En este caso se puede calcular la fracción de luz absorbida por el colorante según:

$$\alpha_{\text{colorante}} = \alpha_{\text{muestra}} - \alpha_{\text{blanco}} \quad (45)$$

donde α_{blanco} es la fracción de luz absorbida por una suspensión de soporte libre de colorante de la misma concentración. Esta ecuación, estrictamente válida para valores bajos de α , puede usarse como aproximación de trabajo en suspensiones diluidas. El espectro de absorción del colorante soportado puede obtenerse a partir de:

$$A = -\log(1 - \alpha_{\text{colorante}}) \quad (46)$$

Una vez evaluada la fracción de luz absorbida por la suspensión (o por el colorante en el caso de fotocatalizadores sensibilizados) los rendimientos cuánticos pueden calcularse usando una reacción en fase homogénea como referencia. En experimentos con radiación monocromática, usando las mismas condiciones de irradiación para la muestra y la referencia, se cumple la ecuación (47), donde ϕ es el rendimiento cuántico para una reacción con velocidad r ($\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$), los superíndices M y R corresponden respectivamente al fotocatalizador en suspensión y a la referencia en solución, A es la absorbancia de la referencia y α es la fracción de luz absorbida por el fotocatalizador.

$$\phi^M = \phi^R \cdot \frac{r^M}{r^R} \frac{(1 - 10^{-A})}{\alpha} \quad (47)$$

En el caso de irradiación policromática dentro del intervalo de longitudes de onda λ_1 - λ_2 , debe usarse la ecuación (48), donde $I_{0\lambda}$ es el flujo de fotones incidentes ($\text{mol.s}^{-1}.\text{nm}^{-1}$).

$$\phi^M = \phi^R \frac{r^M}{r^R} \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0\lambda} (1 - 10^{-A_\lambda}) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{0\lambda} \alpha_\lambda d\lambda} \quad (48)$$

Si el intervalo de longitudes de onda de irradiación es estrecho y puede considerarse que I_0 varía poco con la longitud de onda, su valor puede aproximarse a una constante, que se cancela.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi y D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
- [2]. N. Serpone y A. Salinaro, *Pure & Appl. Chem.*, 303 (1999).
- [3]. J.Z.J. Zhang, *Phys. Chem. B*, **104**, 7239 (2000).
- [4]. G. Rothenberger, J. Moser, M. Grätzel, N. Serpone y D.K. Sharma, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8054 (1985).
- [5]. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov y E. Pelizzetti, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16655 (1995).
- [6]. D.E. Skinner, D.P. Colombo, J.J. Cavaleri y R.M. Bowman, *J. Phys. Chem.*, **99**, 7853 (1995).
- [7]. J.J. Cavaleri, D.P. Colombo, y R.M. Bowman, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1341 (1998).
- [8]. J.M. Warman, M.P. de Haas, P. Pichat y N.J. Serpone, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8858 (1991).
- [9]. G.P. Lepore, C.H. Langford, J. Vichová y A. Vlcek Jr., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **75**, 67 (1993).
- [10]. D.P. Colombo y R.M. Bowman, *J. Phys. Chem.*, **99**, 11752 (1995).
- [11]. C. Kormann, D. Bahnemann y M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5196 (1988).

- [12]. S.T. Martin, H. Herrmann, W. Choi y M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 3315 (1994).
- [13]. S.T. Martin, H. Herrmann y M.R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 3323 (1994).
- [14]. A. Sclafani, L. Palmisano y M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, **94**, 829 (1990).
- [15]. M.A. Grela y A.J. Colussi, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2614 (1999).
- [16]. J. Hodak, C. Quinteros, M.I. Litter, M.I. y E. San Román, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 5081 (1996).
- [17]. M. Grätzel y K. Kalyanasundaram, *Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds*, K. Kalyanasundaram y M. Grätzel, Editores, Kluwer Academic Publishers, 247 (1993).
- [18]. Zang, L.; Rodgers, M.A., *J. Phys. Chem. B*, **104**, 468 (2000).
- [19]. Fox, M.A.; Dulay, M.T., *Chem. Rev.*, **93**, 341 (1993).
- [20]. A. Hagfeldt y M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95**, 49 (1995).
- [21]. P.V. Kamat, *Chem. Rev.*, **93**, 267 (1993).
- [22]. M.A. Grela y A.J. Colussi, *J. Phys. Chem.*, **100**, 18214 (1996).
- [23]. E.R. Carraway, A.J. Hoffman y M.R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 786 (1994).
- [24]. H. Gerischer, A. Heller, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 113 (1992).
- [25]. M.A. Grela, M.E.J. Coronel y A.J. Colussi, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16940 (1996).
- [26]. P. Mandelbaum, S.A. Bilmes, A. Regazzoni y M.A. Blesa, *Solar Energy*, **65**, 75 (1999).
- [27]. B.R. Muller, S. Majoni, R. Memming y D. Meissner, *Phys. Chem. B*, **101**, 2501 (1997).
- [28]. J.M. Kesselman, G.A. Shreve, M.R. Hoffmann y N.S. Lewis, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13385 (1994).
- [29]. M.A. Grela, M.A. Brusa y A.J. Colussi, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10986 (1997).
- [30]. M.A. Grela, M.A. Brusa y A.J. Colussi, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6400 (1999).
- [31]. D. Meisel, *Semiconductor Nanoclusters. Studies in Surface Science and Catalysis*, P.V. Kamat y D. Meisel, Elsevier Science, **103** (1996).
- [32]. A. Emeline, A. Salinaro y N.J. Serpone, *Phys. Chem. B*, **104** (2000).
- [33]. S.J. Diol, E. Poles, Y. Rosenwaks y R.J.D. Miller, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6193 (1998).
- [34]. J.E. Moser, M. Wolf, F. Lenzmann y M. Grätzel, *Z. Phys. Chem.*, **212**, 85 (1999).
- [35]. J.E. Moser y M. Grätzel, *Chimia*, **52**, 160 (1998).
- [36]. J.M. Rehm, G.L. McLendon, Y. Nagasawa, K. Yoshihara, J. Moser y M. Grätzel, *Phys. Chem.*, **100**, 9577 (1996).
- [37]. I. Martini, J.H. Hodak y G.V. Hartland, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 607 (1998).
- [38]. M. Hilgendorff y V. Sundstrom, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10505 (1998).
- [39]. B. Burfeindt, C. Zimmermann, S. Ramakrishna, T. Hannappel, B. Meibner, W. Storck y F. Willing., *Z. Phys. Chem.*, **212**, 67 (1999).
- [40]. S. Ferrere y B.A. Gregg, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 843 (1998).
- [41]. C.D. Jaeger y A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **83**, 3146 (1979).
- [42]. J. Kochany y J.R. Bolton, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5117 (1991).
- [43]. L. Sun y J.R. Bolton, *J. Phys. Chem.*, **100**, 4127 (1996).
- [44]. N. Serpone, *Res. Chem. Intermed.*, **20**, 953 (1994).
- [45]. Y. Mao, C. Schöneich y K.D. Asmus, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10080 (1991).
- [46]. G. Grabner, G. Li, R.M.; Quint y N.J. Getoff, *Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1097 (1991).
- [47]. C. Richard, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **72**, 179 (1993).
- [48]. E. Pelizzetti y C. Minero, *Electrochim. Acta*, **38**, 47 (1993).
- [49]. V. Balzani y F. Scandola, *Photocatalysis: Fundamental and Applications*, N. Serpone, N. y E. Pelizzetti, Editores, John Wiley & Sons, 1989.
- [50]. G. Restrepo, *Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de óxidos mixtos TiO₂-SiO₂ y ZrO₂-SiO₂, eventualmente dopados con Fe(III)*, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, España, 1999.
- [51]. C.S. Turchi y D.F. Ollis, *J. Catal.*, **178**, 122 (1990).
- [52]. O. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun, *Chem. Rev.*, **93**, 671 (1993).
- [53]. D. Bahnemann, M. Hilgendorff y R. Memming, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5196 (1988).
- [54]. M. Ranchella, C. Rol y G.V. Sebastiani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 311 (2000).
- [55]. L. Cermenati, P. Pichat, C. Ghillard y A. Albini, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2650 (1997).
- [56]. Y. Suni y J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2065 (1995).
- [57]. A.V. Taborda, M.A. Brusa y M.A. Grela, *Appl. Catal. A: General*, **208**, 419 (2001).
- [58]. R.W. Matthews, *J. Catal.*, **111**, 264 (1998).
- [59]. J. Blanco y S. Malato, *Tecnología de Fotocatálisis Solar; Utilización de la Radiación Solar para el Tratamiento de Contaminantes Industriales*, **31**, CIEMAT, Escobar Impresores, España, 1996.
- [60]. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola y R. Marotta, *Catal. Today*, **53**, 51 (1999).
- [61]. H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato y J. Blanco, *Catal. Today*, **54**, 309 (1999).

- [62]. S.M. Kim, S.U. Geissen y A. Vogelpohl, *Water Sci. Tech.*, **35**, 239 (1996).
- [63]. R. Dillert y D. Bahnemann, *EPA Newsletter*, **52**, 33 (1994).
- [64]. C. Minero, E. Pelizzetti, P. Piccini y M. Vincenti, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6400 (1999).
- [65]. V.J. Theurich, D.W. Bahnemann, R. Vogel, F.E. Ehamed, G. Alhakimi e I. Rajab, *Res. Chem. Intermed.*, **23**, 247 (1997).
- [66]. D.W. Bahnemann, *Langmuir*, **12**, 6368 (1996).
- [67]. C. Minero, V. Maurino y E. Pelizzetti, *Res. Chem. Intermed.*, **23**, 291 (1997).
- [68]. D.M. Blake, J. Webb, C. Turchi y K. Magrini, *Solar Energy Materials*, **24**, 584 (1991).
- [69]. M.I. Litter, *Applied Catal. B: Environ.*, **23**, 89 (1999).
- [70]. D.Y. Goswami y D.M. Blake, *Mechanical Engineering*, **56** (1996).
- [71]. G.K.-C. Low, S.R. McEvoy y R.W. Mathews, *Environ. Sci. Tech.*, **25**, 460 (1991).
- [72]. D.W. Bahnemann, J. Mönig y R. Chapman, *J. Phys. Chem.* **91**, 3782 (1987).
- [73]. W. Choi y M.R. Hoffman, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1646 (1995).
- [74]. S. Weaver y G. Mills, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3769 (1997).
- [75]. C. Kormann, D.W. Bahnemann y M.R. Hoffman, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 798 (1988).
- [76]. P. Cuendet y M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **91**, 654 (1987).
- [77]. J.L. Ferry y G. Glaze, *J. Phys. Chem.*, **102**, 2239 (1998).
- [78]. D. Duonghong, J. Ramsden y M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2977 (1982).
- [79]. J. Moser y M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6547 (1983).
- [80]. W. Choi y M.R. Hoffman, *J. Phys. Chem.*, **100**, 2161 (1996).
- [81]. F. Mahdavi, T.C. Bruton e Y. Li, *J. Org. Chem.*, **58**, 744 (1993).
- [82]. V. Brezová, A. Blazková, I. Surina y B. Havlinová, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **107**, 233 (1997).
- [83]. M. Nahen, D. Bahnemann, R. Dillert y G. Fels, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **110**, 191 (1997).
- [84]. P. Pichat y M.A. Fox, "Photoinduced Electron Transfer", Part D, Cap. **6.1**. M.A. Fox. y M. Chanon Editores, Elsevier, New York, 1988.
- [85]. W.W. Wendlandt y H.G. Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, Interscience, New York, 1966.
- [86]. G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods, Applications*, New York, Springer, 1969.
- [87]. N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **104**, 1 (1997).
- [88]. A.M. Braun, M.T. Maurette y E. Oliveros, "Technologie Photochimique", Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, 1986.
- [89]. H.C. Van De Hulst, "Light Scattering by Small Particles", N.Y., John Wiley, 1957.
- [90]. V. Augugliaro, M. Schiavello, y L. Palmisano, *Coord. Chem. Rev.*, **125**, 73 (1993).
- [91]. R. Ballardini y M.T. Gandolfi, *Quantum Yields*, Report to the IUPAC Comission on Photochemistry, 1994.
- [92]. N. Serpone, *Quantum Yields*, Report to the IUPAC Comission on Photochemistry, 1994.
- [93]. N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **104**, 1 (1997).
- [94]. S. Amore, M.G. Lagorio, L.E. Dicio y E. San Román, "Progress in Reaction Kinetics and Mechanism", **26**, 159 (2001).