

---

## FOTOCATÁLISIS ASISTIDA POR POTENCIAL

Sara A. Bilmes, Roberto J. Candal, Alejandra Arancibia, Bárbara Loeb y Juan Rodríguez

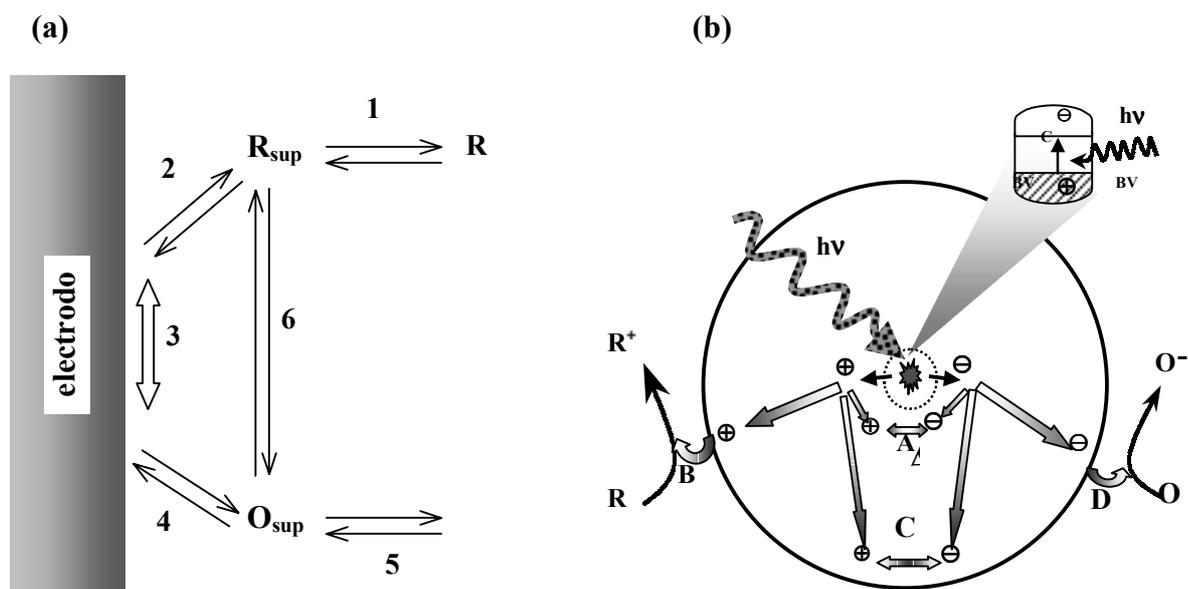
### 1. INTRODUCCIÓN

Los reactores fotocatalíticos cuyo diseño se basa en el uso de sólidos en suspensión requieren de una etapa de proceso para la separación y recuperación del catalizador. El empleo de catalizadores soportados sobre un sustrato provee una alternativa para suprimir la etapa de separación pero en este caso, además de las reacciones superficiales y de transferencia de carga, el transporte de materia hacia (reactivos) o desde (productos) la superficie del semiconductor puede limitar la velocidad de fotodegradación (Figura 1a). Esta limitación difusional pone en evidencia la baja eficiencia cuántica para la generación de radicales en la superficie del semiconductor, que es aproximadamente 4% [1], ya que deben coincidir en la superficie la llegada del fotolito desde la solución con la presencia de huecos fotogenerados o con la de radicales  $\text{-OH}^\bullet$  (huecos atrapados en estados superficiales). En primera aproximación, el origen del bajo rendimiento cuántico es la alta velocidad de recombinación entre electrones y huecos con respecto a la transferencia de carga a aceptores en solución (ver [Capítulo 5](#)).

Un vía para aumentar la eficiencia cuántica y por lo tanto, para optimizar el funcionamiento del fotocatalizador soportado, es minimizar la recombinación de pares electrón - hueco fotogenerados y aumentar la velocidad de transferencia de electrones y de huecos a sus respectivos aceptores. Minimizar la recombinación implica aumentar la disponibilidad de portadores de carga para los procesos de oxidación y de reducción que ocurren en sitios de la superficie espacialmente diferenciados.

Cada partícula de  $\text{TiO}_2$  puede pensarse como una celda electroquímica a escala atómica (Figura 1b). Un electrodo, el cátodo, es el sitio donde un electrón fotogenerado es atrapado en la superficie (como  $\text{Ti}^{3+}$ ) y posteriormente transferido a un aceptor de electrones, O, en el electrolito. El otro electrodo es el sitio donde el hueco atrapado (radical  $\text{-OH}^\bullet$ ) es transferido a un aceptor de huecos (o dador de electrones), R, también en el electrolito. Como ya se ha visto en otros capítulos, O suele ser  $\text{O}_2$ , aunque también son eficientes otros aceptores de electrones como algunos cationes metálicos, o peróxido de hidrógeno. El aceptor de huecos es normalmente el contaminante a mineralizar. Cuando los portadores atrapados no son rápidamente transferidos a especies en solución o adsorbidas, ocurren cambios químicos en la superficie del mismo semiconductor que pueden conducir a la disolución del material (fotocorrosión, ver [Capítulo 4](#)).

En estado estacionario, la velocidad de oxidación por huecos es igual a la de reducción por electrones. Si el  $\text{O}_2$  no se reduce a una velocidad apreciable (ver [Capítulos 4 y 5](#)), los electrones se acumulan en el semiconductor; y aumenta la recombinación hasta que la suma de las velocidades de recombinación y transferencia de electrones iguala la velocidad de fotogeneración.



- a) 1: difusión de especies desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo  
 2: procesos de relajación: reordenamiento de la atmósfera iónica ( $\sim 10$  ns), reorientación de los dipolos del solvente ( $\sim 10$  ps), alteración de distancias de enlace ( $\sim 10$  fs)  
 3: transferencia de un electrón ( $\sim 0,1$  fs)  
 4: relajación en sentido inverso a (2)  
 5: difusión del producto desde la superficie hacia el seno de la solución  
 6: proceso global de transferencia de carga (2 + 3 + 4).

- b) Los pares electrón hueco fotogenerados que escapan a la recombinación en volumen, llegan a la superficie y pueden ser transferidos a aceptores de electrones (O) o de huecos (R). Estos procesos se indican con la flechas B y D, respectivamente. Las flechas A y C indican los procesos de recombinación en superficie (A) y en volumen (C). Otro proceso (no mostrado en la figura) es la retrodonación después de la transferencia de carga a una especie adsorbida. El tiempo de vida media de un único par e-h es de aprox 30 ns. En presencia de trampas superficiales, la recombinación de electrones atrapados con huecos libres o atrapados ocurre entre 100 ns y 1  $\mu$ s.

**Figura 1.** (a) Esquema de los pasos de una reacción electroquímica, (b) procesos de recombinación y transferencia de electrones y huecos.

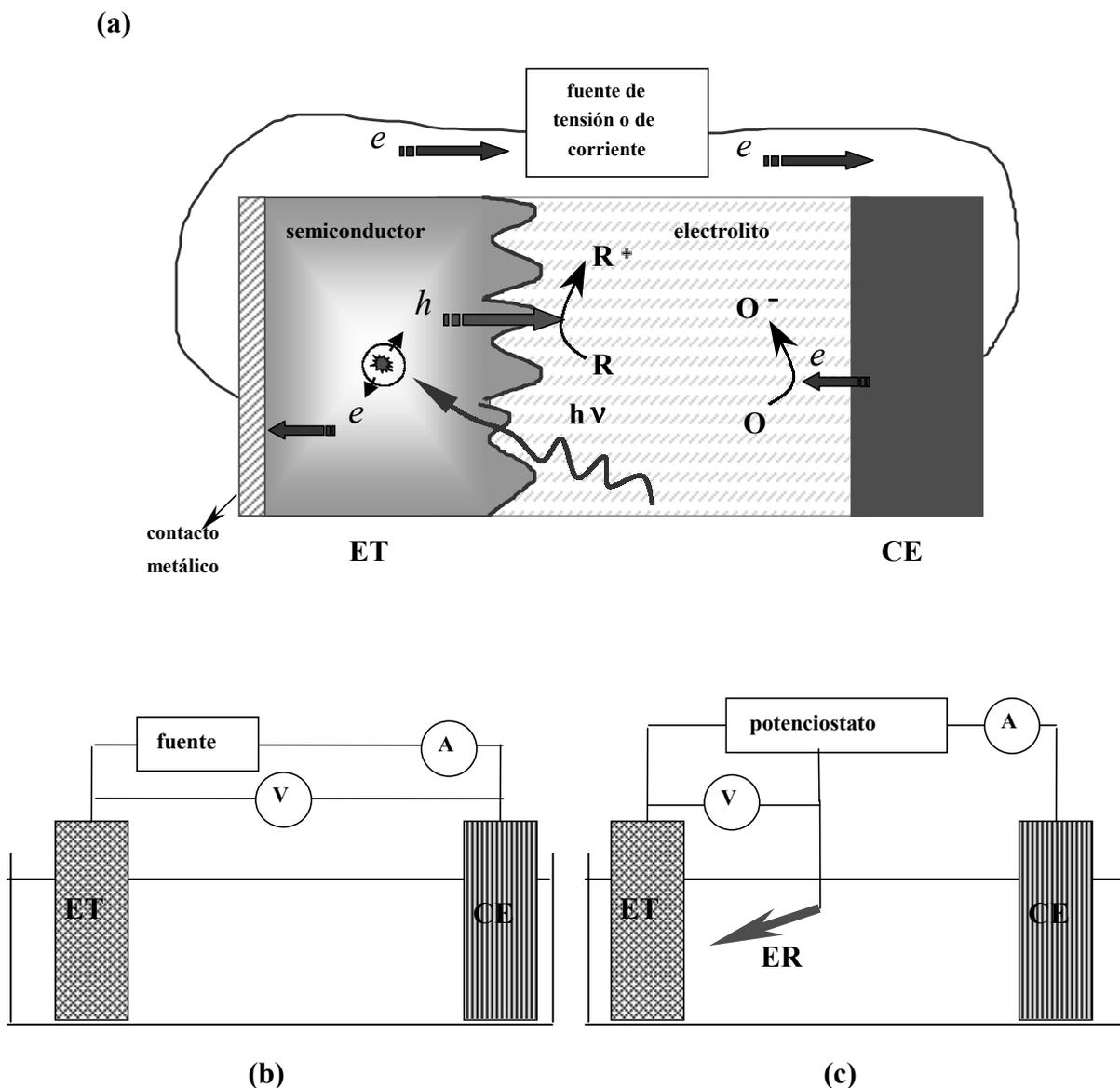
## 2. FOTOELECTROCATÁLISIS

### 2.1. Generalidades

Conceptualmente, la aplicación de un campo eléctrico es una manera de aumentar la separación espacial de portadores de carga, de forma tal que los electrones sean conducidos por un circuito externo y la reacción de reducción ocurra en otro electrodo, como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.

De este modo, la reacción de reducción -que normalmente limita el proceso- ocurre con una energía de activación menor (o, en términos electroquímicos, con un menor sobrepotencial); consecuentemente, la velocidad de fotooxidación aumenta. Para construir

este dispositivo es necesario establecer un buen contacto eléctrico, preferentemente óhmico, entre el semiconductor y el metal. Al iluminar el electrodo, se genera un flujo adicional de electrones a través del circuito externo, o fotocorriente, debido al incremento en la concentración de electrones en la banda de conducción (ver [Capítulo 3](#)). Como el pasaje de corriente por el circuito modifica el potencial de cada uno de los electrodos, un dispositivo alternativo es una celda de tres electrodos como el de la Figura 2c.



**Figura 2.** (a) transporte de carga en una celda fotoelectroquímica. ET: electrodo de trabajo (semiconductor); CE: contraelectrodo (metal). (b) circuito con celda de dos electrodos. (c) circuito con celda de 3 electrodos. En la celda de 3 electrodos se mantiene fijo el potencial del ET con respecto a un electrodo de referencia (ER) de alta impedancia y circula corriente entre ET y CE. El control de potencial se realiza mediante un potencióstato que contiene una fuente y un circuito de realimentación que da la lectura de corriente. La celda de 3 electrodos puede operar en sentido inverso con un galvanostato que fija la corriente entre ET y CE. En este caso se mide la diferencia de potencial entre ET y ER.

**Cuadro I. Catálisis, Fotocatálisis y Electrocatálisis.**

El término catálisis describe la aceleración de una reacción lenta, aceleración que se logra proveyendo un camino alternativo de reacción con menor energía de activación. Para ello se agregan catalizadores (homogéneos o heterogéneos), sustancias que participan en el proceso que conduce al estado activado, pero que no intervienen en la estequiometría de la reacción. Por supuesto, es posible catalizar sólo reacciones termodinámicamente espontáneas, con  $\Delta G < 0$ .

Las reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos son todas exoergónicas y lentas, y por lo tanto susceptibles de catálisis, si se logra un catalizador adecuado. Las enzimas son catalizadores muy específicos que actúan aumentando la velocidad de una determinada reacción dentro de la vasta cantidad de reacciones en las que puede participar un compuesto (reacciones de oxidación u otras). La fotocatalisis emplea como catalizador un semiconductor de banda prohibida ancha; a diferencia de la catálisis enzimática, la reacción de oxidación de materia orgánica es casi completamente inespecífica (por lo menos en la escala de tiempo total del proceso, si éste está bien diseñado). La novedad conceptual adicional es el uso de luz para generar las especies que catalizan la reacción ( $h_{\nu}^{+}$  y  $e_{bc}^{-}$ ); la luz usada no se recupera, sino que se degrada, en forma de calor. De esta forma, los procesos de fotólisis heterogénea pueden o no ser verdaderamente fotocatalíticos, ya que es también posible aprovechar parte de la energía del fotón para llevar a cabo reacciones endoergónicas (basta recordar la fotosíntesis, que es esencialmente el proceso inverso al de fotooxidación catalizada por semiconductores iluminados). En el caso de la remoción de metales del agua, la distinción entre reacciones fotocatalíticas o fotoquímicas a secas se pierde en gran parte (ver [Capítulo 6](#)).

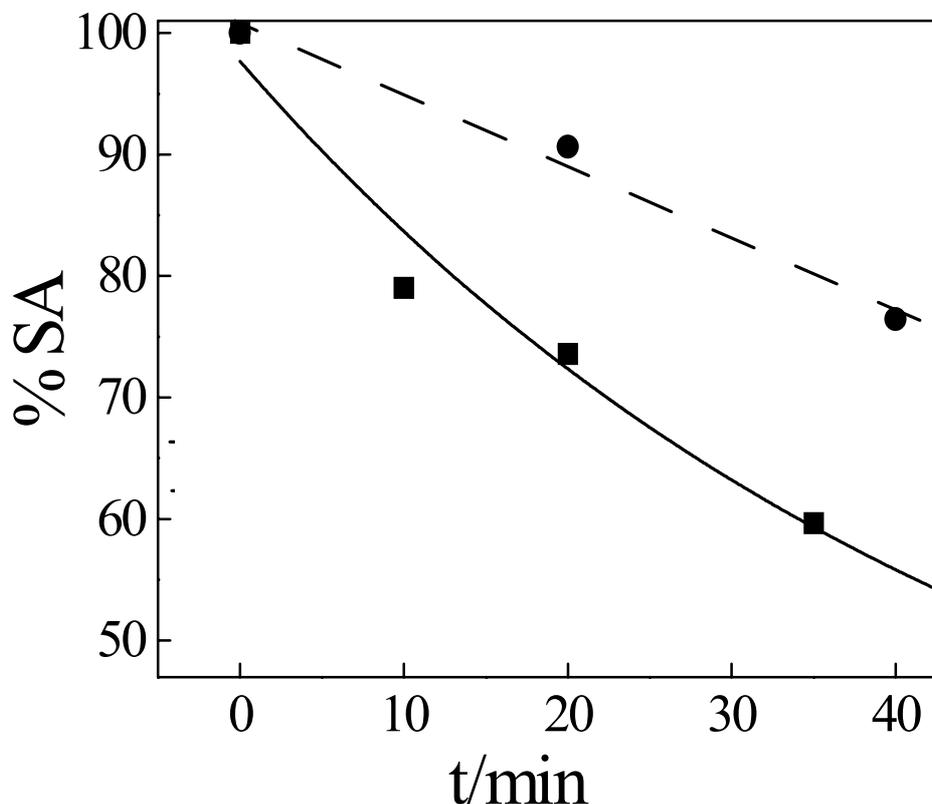
La oxidación fotocatalítica de materia orgánica aprovecha la aceleración de la semirreacción de oxidación, en la que participan los huecos fotogenerados. En cambio, sobre la superficie de dióxido de titanio, la reacción catódica, en la que el oxígeno (u otro oxidante) debe intercambiar electrones con la superficie, es relativamente lenta. Usando la terminología electroquímica, esa semirreacción tiene un sobrepotencial elevado o, lo que es lo mismo, tiene una alta energía de activación. Algunas superficies metálicas son en cambio buenos catalizadores de estos procesos de intercambio de electrones; en el caso del oxígeno, el platino (especialmente platinizado) es uno de ellos. En otras palabras, la fotocatalisis es muy adecuada para la reacción anódica, y la electrocatálisis para la catódica.

A lo largo de capítulos anteriores hemos descrito los procesos fotocatalíticos. La presente discusión sugiere que también es posible usar procesos electrocatalíticos para la destrucción de contaminantes orgánicos. En una celda electrocatalítica para tal fin, los compuestos orgánicos se oxidan cediendo electrones al ánodo y el oxígeno se reduce en el cátodo. Como la reacción de oxidación de los contaminantes orgánicos es espontánea, los electrones fluyen espontáneamente desde el ánodo hacia el cátodo. Conceptualmente, una celda electrocatalítica comparte muchos ingredientes con una celda de combustible en la cual se obtiene energía eléctrica a partir de la oxidación de materia orgánica (o hidrógeno) en el ánodo y la reducción del oxígeno en el cátodo. No hay impedimentos conceptuales para imaginar una celda de combustibles que “queme” contaminantes; sin embargo, el estado actual de la tecnología de celdas de combustibles está muy lejos de poder vislumbrar tal aplicación. Por el momento los únicos combustibles viables son hidrógeno y metanol.

La celda fotoelectrocatalítica busca combinar las ventajas de la fotocatalisis y de la electrocatálisis, usando un semiconductor iluminado como ánodo y un electrodo apropiado como cátodo, para acelerar ambas semirreacciones. La diferencia de potencial aplicada además inhibe la recombinación de los portadores de carga, que se concentran en dos electrodos distintos. Queda claro pues que superpuesto a dos fenómenos de catálisis diferentes, este dispositivo requiere de dos fuentes de energía: luz y energía eléctrica. El objetivo final sigue siendo, sin embargo, acelerar una reacción espontánea. Como antes, en el caso de la remoción de metales, la distinción entre catálisis y electrólisis se vuelve borrosa, y el aprovechamiento de la fotocorriente generada puede permitir recuperar en parte la energía de la luz utilizada.

El principal objetivo de la fotoelectrocatalisis es proveer de un camino de menor energía de activación para la transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor / electrolito y, en cierto modo, se busca minimizar la disipación de la energía de excitación y de recuperar la máxima energía eléctrica o química. En la práctica, este objetivo requiere que la transferencia de huecos a través de la interfaz sea efectiva, que el transporte de electrones a través del semiconductor sea rápido y que los contactos semiconductor / metal y

semiconductor / electrolito no impongan barreras adicionales de energía. La Figura 3 muestra el aumento de la velocidad de degradación de ácido salicílico cuando se aplica un potencial externo de 0,6 V [2]. Varios sistemas presentan un comportamiento similar al de la Figura 3 [3-4].



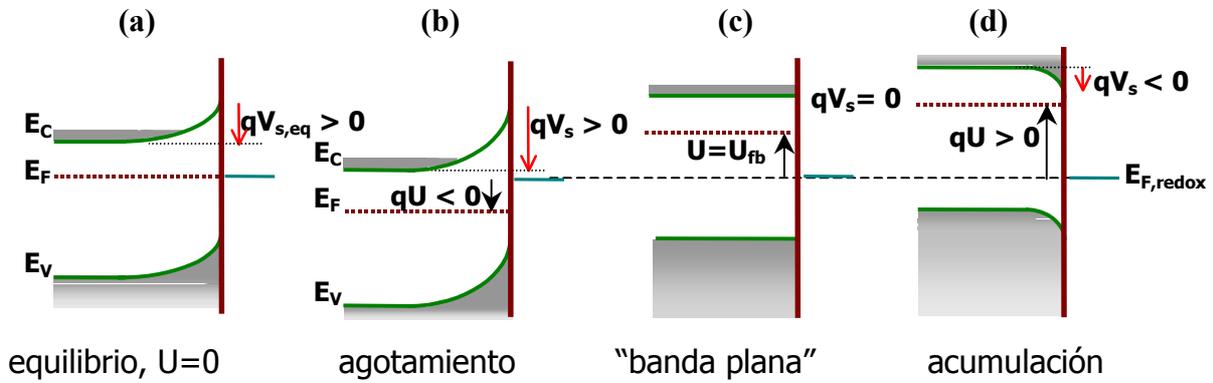
**Figura 3.** Fotodegradación de ácido salicílico (SA) con films de  $\text{TiO}_2$  de 300 nm de espesor en atmósfera de oxígeno. (◆) a circuito abierto y (■) polarizando a 0,6 V (contra un electrodo de referencia de calomel saturado, SCE).

## 2.2. Interfaz semiconductor- electrolito con polarización externa

Cuando un electrodo semiconductor está polarizado con respecto a un electrodo de referencia, como en el caso de la Figura 2c, el sistema se aleja de la condición de equilibrio descrita en el Capítulo 4; el nivel de Fermi se mueve con respecto al potencial electroquímico de la solución (Figura 4) y cambia la carga en la superficie [5-6]. Como se vio en el Capítulo 4, la posición del fondo de la banda de conducción en la superficie de los óxidos metálicos semiconductores en medios acuosos,  $E_{C,S}$ , suele estar fijada por un equilibrio ácido-base. En estas condiciones, mover el nivel de Fermi del sólido con respecto al de la solución implica modificar el doblado de las bandas con respecto a la posición de equilibrio. Para un semiconductor tipo n, a medida que el potencial aplicado,  $U$ , es más positivo (energía más negativa), la superficie tiene una mayor carga positiva y aumenta la extensión de la región de agotamiento,  $W$ , definida en el Capítulo 4 (Figura 4b). Cuando el potencial aplicado es tal que no hay diferencia de potencial entre el seno del material y la superficie, las bandas son “planas” (Figura 4c). Esta condición corresponde a un único potencial para cada sistema,

llamado potencial de banda plana, para el cual se verifica  $U_{fb} = -V_{s,eq}$ . En cambio, si el potencial es más negativo que  $U_{fb}$ , se forma una región de acumulación, con un exceso de electrones en la superficie con respecto al seno del material (Figura 4d). Dado que para un determinado semiconductor  $V_{s,eq}$  depende sólo del nivel de Fermi de la solución,  $U_{fb}$  es función de la composición del electrolito y, en particular para óxidos, del pH de la solución<sup>1</sup> [7]. El potencial de banda plana se determina experimentalmente con medidas de capacidad, empleando el modelo de Mott-Schottky para juntas metal-semiconductor [8-10]. A partir de este análisis, se puede expresar el potencial aplicado en términos del potencial de banda plana y de la caída de potencial en la región de carga espacial, ecuación (1).

$$U - U_{fb} = -V_s \quad (1)$$



**Figura 4.** Interfaz semiconductor - electrolito polarizada con respecto a un electrodo de referencia, para un semiconductor monocristalino tipo n. Cuando  $U = U_{fb} \equiv -V_{s,eq}$ , no hay diferencia entre las bandas en el seno y en la superficie del material. Si  $U > U_{fb}$ , la superficie presenta un exceso de carga positiva (agotada en electrones). Si  $U < U_{fb}$ , hay un exceso de carga negativa en la superficie por acumulación de electrones.

Cuando se modifica externamente el potencial  $U$ , se está cambiando la concentración de electrones en la superficie con respecto a los valores de equilibrio (ver [Capítulo 4](#)). Para un semiconductor tipo n, la densidad de electrones en la superficie aumenta a medida que el potencial aplicado es más negativo que  $U_{fb}$ , ecuación (2).

$$n_s(U) = N_d \exp\left(-\frac{|q|U}{k_B T}\right) = n_{s,eq} \exp\left(-\frac{|q|(U - U_{fb})}{k_B T}\right) \quad (2)$$

También cambia con el potencial aplicado el ancho de la región de carga espacial,  $W$ , ecuación (3).

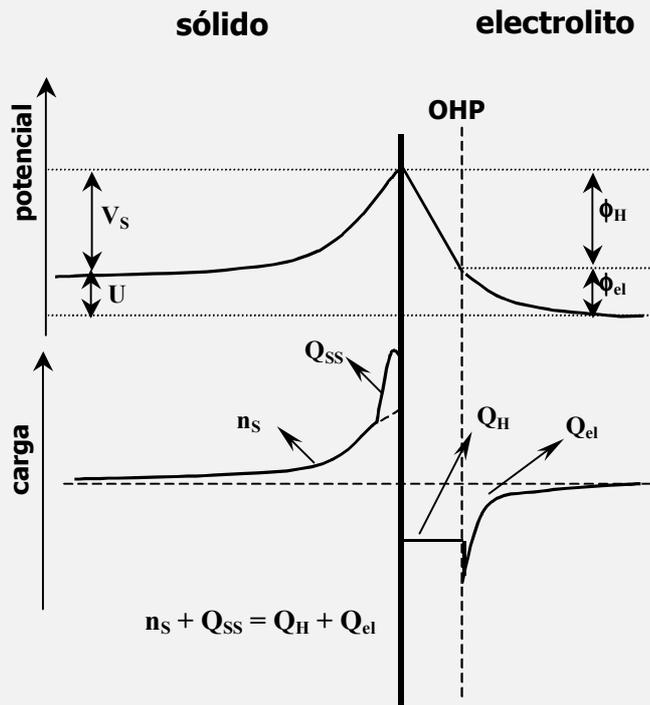
$$W(U) = \sqrt{\frac{2\epsilon_s(U - U_{fb})}{|q|N_d}} \quad (3)$$

<sup>1</sup> Para óxidos,  $q\phi_H = \text{cte} + kT \ln[H_3O^+]$  lo cual lleva a un corrimiento en  $U_{fb}$  de  $-59$  mV por unidad de pH, (ver [Capítulo 4](#)).

**Cuadro II. Potencial aplicado y su relación con la caída de potencial en la región de carga espacial.**

Es importante resaltar que el análisis anterior se basa en suponer que al aplicar un potencial externo,  $U$ , entre un contacto óhmico colocado en la base del electrodo semiconductor y un electrodo de referencia sólo se está afectando la región de carga espacial del semiconductor. En un análisis completo de la interfaz, es necesario considerar que el potencial aplicado está dado por la ecuación (4), donde  $\phi_{el}$  es la caída de potencial en la región de Gouy y  $\phi_H$  la caída de potencial en la capa de Helmholtz (ver [Capítulo 4](#)). En general  $\phi_{el}$  es despreciable para soluciones moderadamente concentradas ( $> 0.01$  M) y la influencia de  $\phi_H$  es más importante cuando se alcanza la zona de acumulación. Otro aspecto a tener en cuenta es la presencia de estados superficiales que, según la magnitud del potencial aplicado pueden estar cargados o descargados.

$$U = \phi_{el} + \phi_H - V_S \tag{4}$$



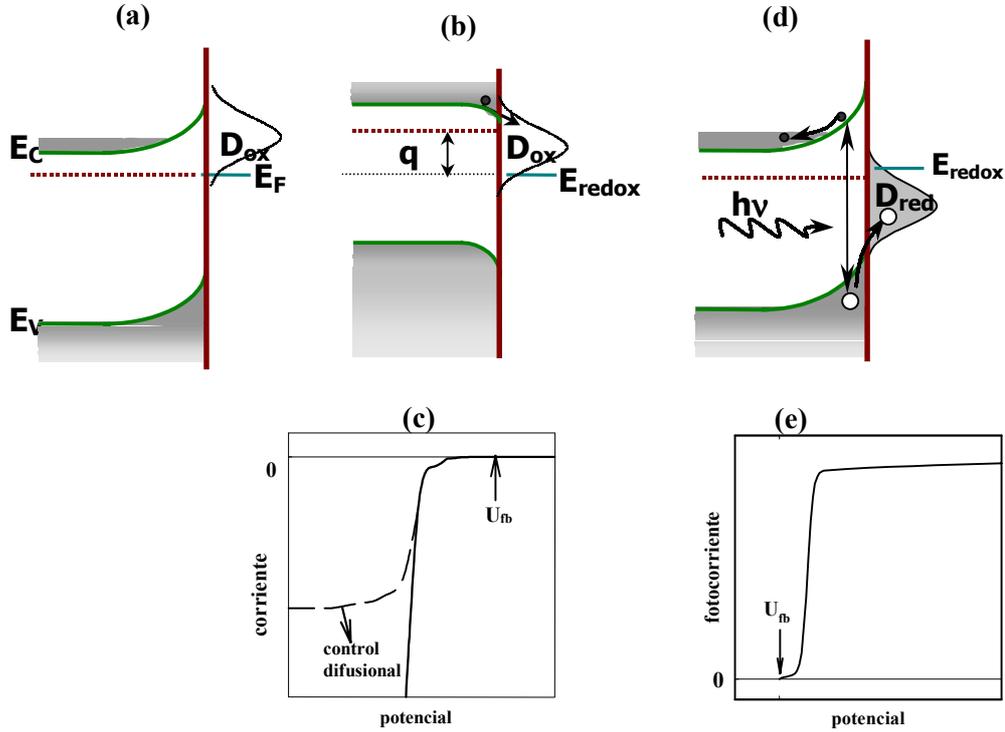
**Figura 5.** Variación de la carga y del potencial a través de la interfaz semiconductor / electrolito.  $Q_{SS}$  es la carga localizada en los estados superficiales.

Teniendo en cuenta estos factores, la ecuación (5) expresa el potencial aplicado en términos de la capacidad de la capa de Helmholtz,  $C_H$ , de la diferencia de carga de los estados superficiales,  $\Delta Q_{SS}$ , del exceso de carga en la región de carga espacial,  $n_s(U)$  dado por la ecuación (2), y de la caída de potencial en la región de carga espacial,  $V_S$ ; cuando la contribución de los estados superficiales y el exceso de carga en el semiconductor son pequeños, la ecuación (5) se reduce a la ecuación (1).

$$U - U_{fb} = \frac{qn_s(U)}{C_H} + \frac{\Delta Q_{SS}(U)}{C_H} - V_S \tag{5}$$

**2.3. Transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor/electrolito (sin iluminación)**

En una celda fotoelectroquímica, como la de la Figura 2c, la transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor / electrolito produce una corriente,  $I$ . Sin iluminación, la transferencia de carga ocurre sólo cuando la energía de los niveles ocupados por portadores mayoritarios alcanza la de los estados desocupados en la solución, como se muestra esquemáticamente en la Figura 6b.



**Figura 6.** Condiciones de transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor (tipo n)-electrolito. (a) en equilibrio, sin transferencia de carga debido a que la densidad de estados desocupados ( $D_{red}$ ) no solapa con estados ocupados en el semiconductor. (b) situación de transferencia de electrones del semiconductor a una especie oxidada en solución. (c) curva corriente potencial correspondiente a la transferencia de electrones a una especie oxidada (—) y al mismo proceso con control difusional (- - -). (d) esquema de la transferencia de carga a través de la interfaz iluminada (a una especie reducida). (e) curva fotocorriente potencial correspondiente a la transferencia de huecos a una especie reducida.

En el caso de un semiconductor tipo n, esta corriente ( $I$ ) es proporcional a la velocidad de transferencia de electrones a una especie oxidada en la solución. En consecuencia, la corriente es proporcional a la constante de velocidad  $k_{et}$ , a la concentración de electrones en la superficie,  $n_{s(U)}$ , y a la concentración del aceptor de electrones (especie oxidada) en la vecindad de la superficie,  $[A]_s$ :

$$I = -q[A]_s k_{et} \frac{dn_{s(U)}}{dt} = -q[A]_s k_{et} (n_{s(U)} - n_{s,eq}) = -I_0 \left[ \exp\left(-\frac{|q|(U - U_{fb})}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (6)$$

En la ecuación (6),  $I_0$  es la corriente de intercambio ( $I_0 = q[A]_s k_{et} n_{s,eq}$ ) que es independiente del potencial aplicado. Esta ecuación es válida sólo cuando las concentraciones de electrones y de aceptores no son excesivamente altas y no hay posibilidad de intercambio de electrones con estados superficiales [11]. Experimentalmente, la ecuación (6) se verifica para  $U < U_{fb}$ , siempre que no haya limitación difusional. En caso de control difusional, la corriente ( $I_L$ ) es constante (línea punteada en la Figura 6c)<sup>1</sup>. Al igual que en un diodo, la corriente circula predominantemente en un sentido, como se ve en la Figura 6c. Si bien por la

<sup>1</sup> La corriente límite cuando el control es difusional es:  $i_L = nFA \frac{D[A]}{\delta}$ , con  $D$  el coeficiente de difusión de la especie electroactiva y  $\delta$  el espesor de la capa de difusión ( $\delta = (\pi Dt)^{1/2}$ ).

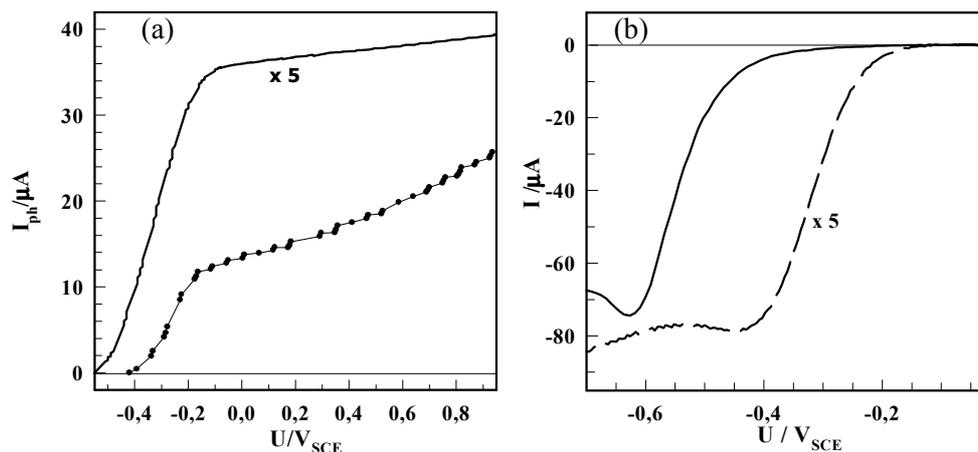
ecuación (6) se espera un aumento exponencial de la corriente a partir de  $U_{fb}$ , en muchos casos el umbral de corriente se registra para valores mucho más negativos. Este sobrepotencial, bien conocido en electroquímica de metales, está relacionado con la energía de activación de la reacción de transferencia de carga.

#### 2.4. Transferencia de carga a través de la interfaz semiconductor/electrolito (bajo iluminación)

Para un semiconductor tipo n, la densidad de huecos (portadores minoritarios) en la superficie aumenta significativamente bajo iluminación, mientras que la de electrones permanece prácticamente constante. Para cualquier situación tal que  $U > U_{fb}$ , el campo en la interfaz impulsa los huecos hacia el electrolito y los electrones hacia el seno del sólido. Si no hubiera recombinación, por cada fotón absorbido se obtiene un electrón y un hueco, y la corriente bajo iluminación es el producto de la carga generada por cada fotón (equivalente a dos unidades de carga electrónica) por el flujo fotónico,  $\Phi_0$ . Como la luz se atenúa al penetrar en el sólido<sup>1</sup> (ver [Capítulo 10](#)), disminuye la cantidad de pares electrón-hueco a medida que nos alejamos de la superficie sobre la cual incide la luz (que no necesariamente es la expuesta al electrolito). Además, sólo una fracción de los huecos,  $\beta(U)$ , escapa a la recombinación en volumen (Figura 1b)<sup>2</sup>. La ecuación (7) de la expresión general de la fotocorriente (Figura 6e).

$$I_{ph} = |q|\Phi_0 [1 - \beta(U) \exp(-\alpha W(U))] \quad (7)$$

La Figura 7a y 7b muestran, respectivamente, curvas de fotocorriente y de polarización anódica para películas (de 300 nm de espesor) y para monocristales (rutilo,  $N_d = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) de  $\text{TiO}_2$ . La corriente oscura está medida en un electrolito saturado con  $\text{O}_2$  (aceptor de electrones) y corresponde a la reacción:  $\text{O}_2 + e_{bc}^- \rightarrow \text{O}_2^-$ . La fotocorriente está medida en el mismo electrolito saturado con  $\text{N}_2$  y corresponde a la reacción:  $\text{H}_2\text{O} + 2h_{bv}^+ \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ . En general, las películas de  $\text{TiO}_2$  presentan curvas de corriente oscura ( $I$ ) vs.  $U$  similares a las de un material compacto y cristalino mientras que las de fotocorriente ( $I_{ph}$ ) tienen una subida más suave; la diferencia se atribuye a una mayor fracción de recombinación en los defectos del material [5].



**Figura 7.** (a) fotocorriente en función del potencial aplicado para un monocristal de rutilo con  $N_d = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (—) y para un film de  $\text{TiO}_2$  de 300 nm de espesor (—•—), ambas medidas en  $\text{HClO}_4$  0,1 M ( $\text{pH} = 3,00$ ). Notar que la curva correspondiente al monocristal sube más abruptamente y a potenciales más negativos que la del

<sup>1</sup> La atenuación está dada por la absorptividad,  $\alpha$ , del material

<sup>2</sup> La fracción de huecos que escapa a la recombinación aumenta con el ancho de la región de carga espacial,  $W$ , y por lo tanto es mayor cuanto más positivo es  $U$  con respecto a  $U_{fb}$ .

film. (b) curva de polarización catódica para el mismo film de  $\text{TiO}_2$  (—) y para el mismo monocristal de rutilo (- - -) en el mismo electrolito saturado con  $\text{O}_2$ .

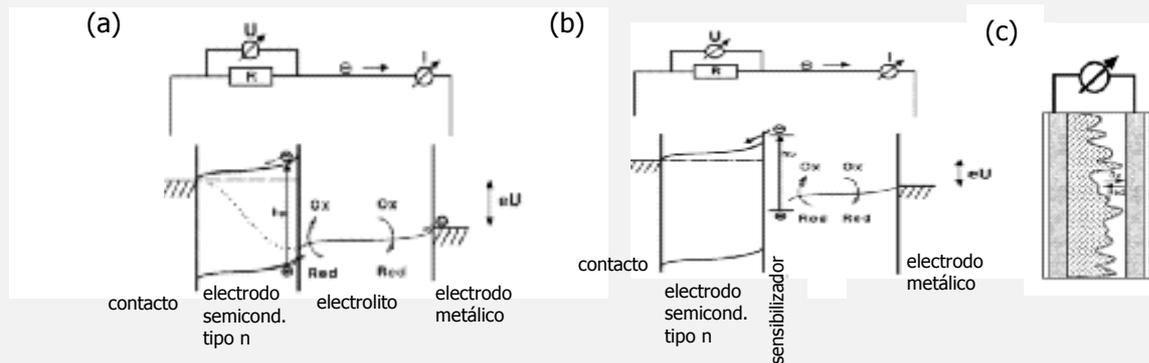
El formalismo desarrollado para un semiconductor ideal (ecuación (7)) tampoco es estrictamente aplicable a materiales nanoparticulados y nanoporosos [12]. Cuando las partículas son suficientemente pequeñas, no se desarrolla completamente la región de carga espacial en el interior del semiconductor (ver [Capítulo 4](#)) y las juntas entre partículas genera barreras de potencial adicionales [13].

### Cuadro III. Celdas Fotoelectroquímicas para conversión de energía solar.

La escasez de combustibles tradicionales, y los problemas medioambientales derivados de su uso, han llevado a la búsqueda de nuevas fuentes de energía, entre ellas la energía solar, tradicionalmente asociada a las celdas fotovoltaicas. En los últimos años se han desarrollado diversas celdas solares fotoelectroquímicas que emplean un electrodo semiconductor. En un diseño básico, la formación de pares electrón hueco en el semiconductor es aprovechada para generar corriente eléctrica. Para absorber luz en la zona visible, la de mayor intensidad en el espectro solar, el semiconductor debe poseer valores de  $E_g$  del orden de 1 – 2 eV. Los procesos involucrados en la generación de energía eléctrica en una celda solar son similares a los esquematizados en la Figura 2a. La celda opera sin necesidad de una fuente de corriente o de tensión. En el electrodo iluminado, una cupla redox adecuada consume los huecos fotogenerados, y el electrodo adquiere un potencial negativo con respecto al contraelectrodo; el flujo electrónico hacia éste se completa con una reacción catódica por parte de otra cupla redox. Las primeras celdas solares de este tipo se construyeron con monocristales o con películas policristalinas de CdSe [14], Cd(SeTe) [15] o GaP [16], alcanzándose eficiencias máximas del 16% [17]. La Figura 8a muestra las bases del funcionamiento de este dispositivo.

Los materiales con  $E_g$  entre 1 y 2 eV es que se fotocorroe con facilidad (ver [Capítulo 4](#)) y resulta más conveniente recurrir a semiconductores resistentes a la fotocorrosión, como  $\text{SnO}_2$  ó  $\text{TiO}_2$  (en particular este último). Sin embargo, éstos absorben luz en la zona UV del espectro solar y la eficiencia de aprovechamiento de la energía solar disminuye drásticamente.

Para resolver el problema de la escasa absorción de luz visible, se adsorben sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  moléculas de colorantes que actúan como sensibilizadores; por absorción de luz visible generan una especie excitada capaz de inyectar electrones en la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . Como la inyección de carga por parte del sensibilizador conduce a su oxidación, es necesario agregar un reductor de sacrificio, como yoduro o tiocianato, capaz de regenerarlo [18]. La Figura 8b muestra un esquema de una celda solar sensibilizada.



**Figura 8.** (a) procesos en una celda solar fotoelectroquímica; (b) procesos en una celda solar fotoelectroquímica sensibilizada; (c) esquema de una celda sensibilizada.

La estabilidad del sensibilizador a largo plazo es un requisito imprescindible de cualquier dispositivo práctico [19]. Se han usado diversas colorantes, como Rosa Bengala, porfirinas, ftalocianinas y complejos de rutenio. En general, los requisitos necesarios para que una sustancia pueda actuar como tinte sensibilizante son: i) alta estabilidad en los estados fundamental (A), excitado ( $A^*$ ) y oxidado ( $A^+$ ); ii) el estado excitado  $A^*$  debe ser un reductor fuerte, con un potencial redox más negativo que el correspondiente a la banda de conducción del semiconductor ( $\text{TiO}_2$  en la Figura 2); iii) el potencial redox del estado fundamental debe ser adecuado para asegurar una rápida reducción de  $A^+$  por el reductor de sacrificio; iv) el espectro de absorción debe garantizar la absorción eficiente de luz solar; v) su costo debe ser bajo.

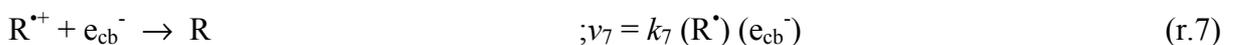
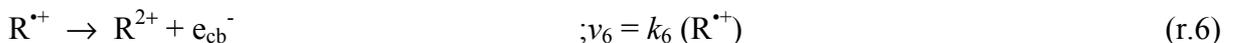
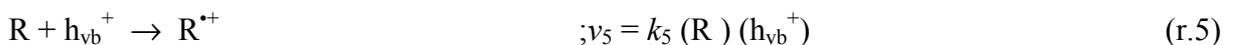
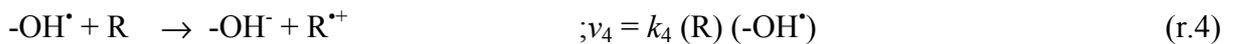
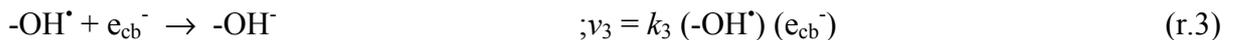
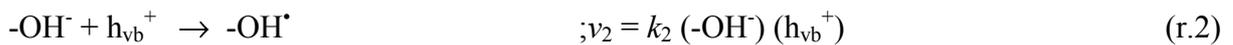
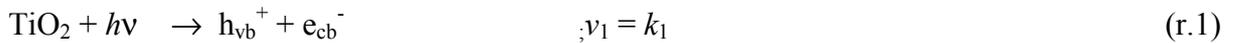
Un grupo de sustancias que cumplen estos requisitos es el de los complejos polipiridínicos de rutenio, que pueden aprovechar una amplia zona de la luz solar visible a través de sus bandas de absorción de transferencia de carga del metal al ligando (TCML). Para mejorar el contacto con el semiconductor, se usan especialmente complejos cuyos ligandos poseen grupos carboxilato, capaces de coordinar a los átomos de titanio de la superficie del óxido, actuando como anclas de fijación. Se logra así que la transferencia de carga a la banda de conducción pueda competir con la desexcitación de A\*.[20] Uno de los complejos mas exitosos utilizados hasta el momento es Ru(4,4'-(COOH)<sub>2</sub>-2,2'-bpy)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub> el que muestra una eficiencia de conversión de luz solar en electricidad del orden del 10%. [21]

Hace aproximadamente una década se produjo un dramático cambio en el desarrollo de las celdas solares, al reemplazarse los electrodos planos de óxido semiconductor por una película porosa de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> [22]. En la película porosa, el área de superficie puede aumentarse hasta en un factor de 1000, lo que permite incrementar notablemente la eficiencia del proceso de conversión de energía solar. En la actualidad, una compañía australiana ha comenzado a fabricar industrialmente estas celdas.

La sensibilización de TiO<sub>2</sub> y otros semiconductores se desarrolló fuertemente con la meta tecnológica de convertir luz solar en energía eléctrica en celdas fotoelectroquímicas, pero su utilización ha trascendido esta área y tiene también relevancia en fotocatálisis. También en fotocatálisis se explora la posibilidad de usar sensibilizadores adheridos al semiconductor, que absorban luz visible e inyecten electrones en la banda de conducción. Estos electrones deben a su vez reducir al oxidante (O<sub>2</sub>, etc), mientras que el sensibilizador oxidado (A<sup>+</sup>) debe oxidar a la materia orgánica (ver [Capítulo 7](#)).

### 3. FOTOCORRIENTE Y VELOCIDAD DE REACCIÓN

En una celda fotoelectroquímica, en ausencia de reacciones directas entre el oxidante y la materia orgánica, la fotocorriente provee una medida de la velocidad de reacción ya que, por cada hueco que se transfiere circula un electrón por el circuito. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que algunos intermediarios pueden inyectar electrones en la banda de conducción. Un esquema cinético sencillo de fotooxidación de una especie R está dado por las ecuaciones (r.1)-(r.7) [23].



El paso (r.1) corresponde a la generación de pares efectivos electrón – hueco (descontando la recombinación). Los pasos (r.2) y (r.5) corresponden a la transferencia de huecos a especies en superficie, mientras que el paso (r.4) corresponde a la oxidación del fotolito R mediada por radicales -OH<sup>•</sup>. Los pasos (r.3) y (r.7) describen la recombinación con electrones en la banda de conducción; (r.6) describe la inyección de electrones en la banda de conducción que ocurre cuando energía del par R<sup>•</sup>/R<sup>2+</sup> se ubica encima del fondo de la banda de conducción. Este conjunto de reacciones elementales lleva a las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$d(\text{h}_{\text{vb}}^+)/dt = v_1 - v_2 - v_5 \quad (8)$$

$$d(\text{e}_{\text{cb}}^-)/dt = -I_{\text{ph}}/(\mathcal{S}A) + v_1 - v_3 + v_6 - v_7 \quad (8b)$$

$$d(R^+)/dt = v_4 + v_5 - v_6 - v_7 \quad (8c)$$

$$d(OH^+)/dt = v_2 - v_3 - v_4 \quad (8d)$$

En la ecuación (8b),  $\mathfrak{F}$  es la constante de Faraday y  $A$  el área del electrodo. Suponiendo que la electroneutralidad se alcanza instantáneamente, ( $d(h_{vb}^+)/dt = d(e_{cb}^-)/dt$ ), se obtiene la ecuación (9) para la fotocorriente:

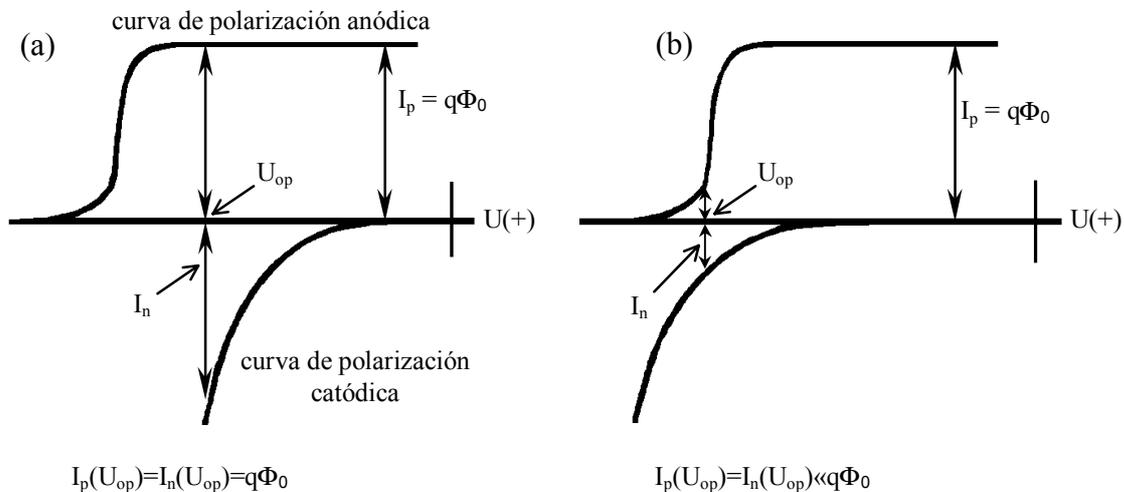
$$\frac{I_{ph}}{\mathfrak{F}A} = v_2 + v_5 - v_3 + v_6 - v_7 \quad (9)$$

Los pasos de transferencia de huecos a especies adsorbidas o en solución junto con los de inyección de carga conducen a un incremento de la fotocorriente. Por el contrario, los pasos de recombinación llevan a una disminución de  $I_{ph}$ .

### 3.1. Fotocorriente y fotocatalisis

En un experimento electroquímico se pueden medir por separado la velocidad del proceso de oxidación (por ejemplo, fotooxidación de un compuesto orgánico) y de reducción (por ejemplo, reducción de  $O_2$ ) a través de las curvas de polarización anódica y catódica, respectivamente, tal como se mostró en la Figura 7. Mientras que la curva de polarización catódica es prácticamente insensible a la iluminación, las curvas anódicas dependen fuertemente de la iluminación.

En una celda que opera en estado estacionario, las corrientes anódica y catódica deben ser idénticas. Con un tratamiento similar al de los procesos de corrosión, se demuestra que para cada intensidad de luz hay un único potencial,  $U_{op}$ , al cual los flujos de electrones (proporcional a la corriente  $I_n$ ) y de huecos (proporcional a la fotocorriente,  $I_p$ ) son idénticos [24], como se ve en la Figura 9. Combinando ambas curvas de polarización se puede determinar  $U_{op}$  y por lo tanto la velocidad en estado estacionario de la reacción global a circuito abierto, tal como ocurre sobre partículas de  $TiO_2$ . También se puede determinar el flujo neto de electrones y huecos que son transferidos a aceptores en solución y comparar la eficiencia de diferentes fotocatalizadores.



**Figura 9.** Curvas esquemáticas de polarización anódica y catódica y determinación del potencial operativo en ambos casos. (a) proceso fotocatalítico limitado por la luz para el cual en el potencial operativo el flujo de electrones y de huecos iguala el flujo fotónico. (b) proceso fotocatalítico limitado por la velocidad de transferencia de carga.

### 3.2. Foelectrocatalisis con participación de O<sub>2</sub> u otros oxidantes en solución

La mineralización completa de un fotolito involucra una secuencia compleja de reacciones de oxidación, con participación de radicales libres. El proceso inicial de transferencia de un hueco al fotolito adsorbido (r.5) o de formación de un radical -OH<sup>•</sup> (r.2) es seguido por otros pasos de transferencia de carga a través de la interfaz y/o por reacciones de los intermediarios con O<sub>2</sub>. Los experimentos de fotocatalisis asistida por potencial [2, 4] demuestran que en mayoría de los casos hay un incremento de la velocidad de reacción en soluciones saturadas con O<sub>2</sub>.

Dado el alto costo de los fotones, siempre es deseable alcanzar el rendimiento máximo, que se logra si sólo el paso inicial involucra la transferencia de un hueco. El proceso prosigue por reacciones térmicas rápidas de los intermediarios con O<sub>2</sub> (u otros oxidantes). Para un sustrato orgánico C<sub>n</sub>O<sub>m</sub>H<sub>p</sub> que se oxida, se puede definir la longitud de oxidación de cada hueco [2], Y mediante la ecuación (10).

$$Y = n \frac{N_{av}^P - N_{av}^S}{N_h} \quad (10)$$

En la ecuación (10), N<sub>av</sub><sup>P</sup> es el número de oxidación promedio del carbono en el estado final (si hay mineralización completa a CO<sub>2</sub>, N<sub>av</sub><sup>P</sup> = 4 ); N<sub>av</sub><sup>S</sup> es el número de oxidación promedio del carbono en el compuesto de partida (C<sub>n</sub>O<sub>m</sub>H<sub>p</sub>), n es el número de átomos de carbono en la molécula que se oxida, y N<sub>h</sub> es el número de huecos transferidos a cada molécula C<sub>n</sub>O<sub>m</sub>H<sub>p</sub>. Cuando un único hueco es suficiente para lograr la mineralización completa, la longitud de oxidación es máxima (Y<sup>max</sup>). Por el contrario, Y = 1 implica que cada intermediario es oxidado por un fotohueco, sin participación de O<sub>2</sub> u otro oxidante.

Si la oxidación de los productos intermedios ocurre por reacción con el oxígeno en las adyacencias de la superficie del fotoánodo y sin inyección de electrones en la banda de conducción, el número de huecos transferidos por molécula de fotolito se obtiene con la ecuación (11), a partir de la medición simultánea de la fotocorriente, I<sub>ph</sub>, y de la velocidad de degradación del fotolito, R.

$$N_h = \frac{I_{ph}}{\mathfrak{I}R} \quad (11)$$

Sin embargo, frecuentemente los reductores energéticos pueden oxidarse por inyección de electrones en la banda de conducción (ver, por ejemplo, la ecuación (r.6)). En tales casos se produce un fenómeno de multiplicación de carga, y la ecuación (12) reemplaza a la (11).

$$mN_h = \frac{I_{ph}}{\mathfrak{I}R} \quad (12)$$

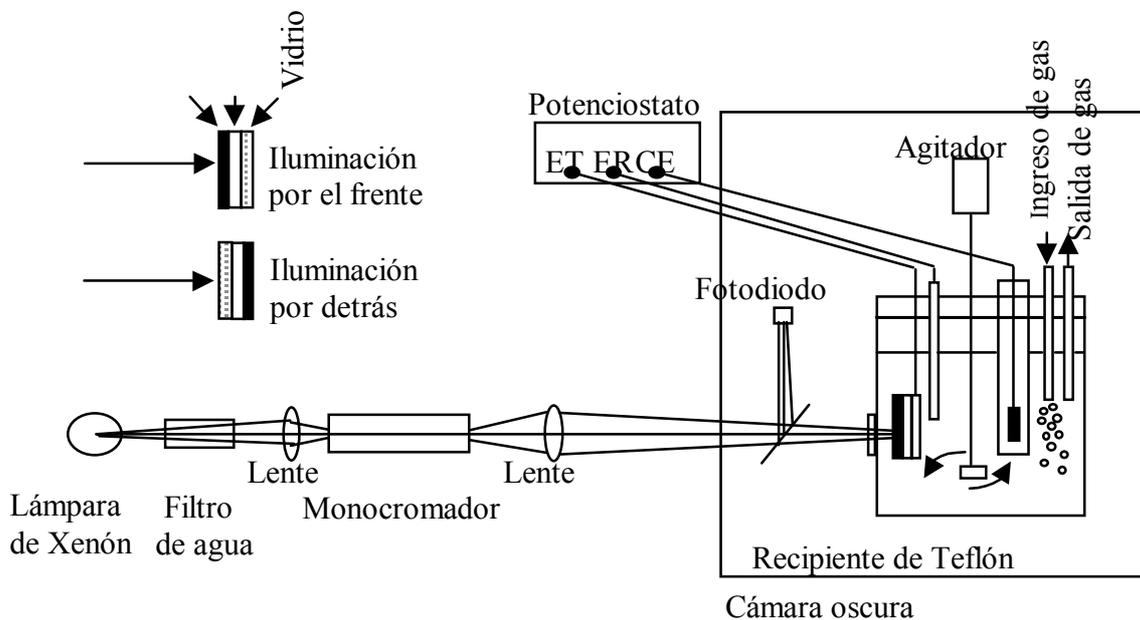
En la ecuación (12) m es el factor de multiplicación de carga (número de electrones inyectados en la banda de conducción por cada hueco consumido en la banda de valencia). Debe notarse que el fenómeno de inyección de carga corresponde a la reacción térmica (oscura), electrocatalizada, de intermediarios fuertemente reductores. Este fenómeno introduce una ambigüedad en el cálculo de la longitud de cadena. De las ecuaciones (10) y (12), la longitud de cadena resulta:

$$Y = m \left[ n (N_{av}^P - N_{av}^S) \right] \left( \frac{\mathfrak{I}R}{I_{ph}} \right) \quad (13)$$

Por ejemplo, para la mineralización de ácido salicílico, ( $N_{av}^p - N_{av}^s = 4$ ;  $n = 7$ ) se obtuvieron valores de ( $Y/m$ ) que dependen de la concentración inicial y de la presencia de  $O_2$  disuelto [2]. En soluciones saturadas con  $N_2$ ,  $Y/m \approx 1$  y por lo tanto el salicilato mineraliza casi totalmente, requiriendo un hueco o la inyección de un electrón en la banda de conducción para la oxidación de cada intermediario. En soluciones saturadas con  $O_2$ ,  $Y/m \approx 7$ , indicando que bastan 4 huecos para alcanzar la mineralización de una molécula y que los intermediarios son principalmente oxidados por  $O_2$ , siempre y cuando el producto final sea  $CO_2$ . Sin embargo, hay que tener cuidado con la interpretación de los valores de longitud de oxidación: antes de suponer que se ha alcanzado la mineralización completa ( $N_{pr}^p = 4$ ), deben realizarse las mediciones de carbono orgánico total (COT) que corroboren dicha suposición, pues un valor bajo de  $Y$  puede significar que la mineralización no es completa.

### 3.3. Evaluación de la capacidad fotocatalítica

La medición de la eficiencia en la fotocorriente del fotón monocromático incidente (IPCE) permite evaluar indirectamente la capacidad de oxidación fotocatalítica, vinculada con la cantidad de huecos que se generan en el semiconductor por cada fotón de energía  $h\nu > E_g$  que llega a la superficie. La IPCE es definida como el número de electrones generados en el circuito externo divididos por el número de fotones incidentes, y se presenta como una función de la longitud de onda de excitación. Esta cantidad se obtiene a partir de la fotocorriente medida según el esquema mostrado en la Figura 10 y utilizando la ecuación (14) [25].



**Figura 10.** Esquema de la configuración para determinar la eficiencia en la fotocorriente del fotón monocromático incidente (IPCE).

$$IPCE = \frac{1240 \times (\text{densidad de fotocorriente [A/m}^2\text{)])}{(\text{longitud de onda [nm]} \times \text{flujo fotónico [W/m}^2\text{)])} \quad (14)$$

Se han realizado medidas de IPCE en películas de  $TiO_2$  [26-27].

La cantidad de huecos fotogenerados es proporcional a la eficiencia fotocatalítica, solamente si éstos tienen la misma energía oxidativa (la posición de la banda de valencia en la que se encuentran los fotohuecos), y si no hay limitaciones en el transporte de masa en el electrolito. Para completar el estudio de la eficiencia fotocatalítica del semiconductor, es necesario cuantificar la fotodegradación espectral de un contaminante en particular y compararla con la IPCE.

## 4. REACTORES FOTOELECTROQUÍMICOS

Para el diseño de reactores fotoelectroquímicos, deben tenerse en cuenta los factores de hidrodinámica y transporte de masa, bien conocidos en la tecnología electroquímica [28-29] y los factores de iluminación propios de los reactores fotoquímicos.

### 4.1. Potencial aplicado y control del potencial

En general, el potencial aplicado no supera los 2 V (medidos contra electrodo de calomel saturado, ECS). El uso de potenciales más positivos no mejora la separación hueco electrón y puede dar origen a reacciones secundarias puramente electroquímicas, con el consiguiente desaprovechamiento de energía. En general se escoge el modo potencioestático, con sistemas de tres electrodos (ver Figura 2c), fijando el potencial del fotoánodo con respecto a un electrodo de referencia (ER). Sin embargo, en ciertos casos no se encuentran grandes diferencias entre un reactor de dos (Figura 2b) o de tres (Figura 2c) electrodos [30].

### 4.2. Electrodo y separadores

#### 4.2.1. Electrodo de trabajo (ET)

Se debe demostrar que el fotoánodo es resistente a la corrosión y a la abrasión producida por el líquido mediante pruebas de largo plazo. Para alcanzar valores bajos de resistencia a la corriente eléctrica, se usan electrodos de películas delgadas (espesor  $< 1 \mu\text{m}$ ) soportadas sobre sustratos conductores. El tipo de sustrato depende de la geometría de la celda y de la iluminación. Como se discutió en el [Capítulo 7](#), los sustratos más comunes son vidrio conductor o titanio, y la película de  $\text{TiO}_2$  se prepara ya sea por *dip-coating* o *spin-coating* a partir de suspensiones, o por el método sol-gel.

#### 4.2.2. Contraelectrodo (CE)

La reacción en el CE debe tener el menor sobrepotencial posible y generalmente se prefiere la reducción de  $\text{O}_2$ , que favorece la longitud de oxidación y no la liberación de  $\text{H}_2$ . La reducción de  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$ , que es atractiva como una forma de conversión del residuo en combustible fácilmente utilizable, se realiza más eficientemente acidificando la solución en el compartimiento del CE. En algunos casos se busca aprovechar la corriente producida por iluminación del fotoánodo para reducir metales en el CE (ver [Capítulo 6](#)), para lo cual hay que seleccionar el material de acuerdo con el metal a depositar.

Hasta el momento, los CE más empleados se construyen en platino que, como ya se dijo, es un excelente catalizador para la reducción de  $\text{O}_2$ . También se han obtenido buenos resultados con carbón vítreo<sup>1</sup> [31], y se ha propuesto el uso de cátodos de acero inoxidable.

---

<sup>1</sup> Los CE de carbón vítreo dan buenos resultados para la reducción de  $\text{Cu(II)}$  a  $\text{Cu}$  metálico.

### 4.2.3. Compartimientos y separadores

Algunos modelos de celdas fotoelectroquímicas ubican al fotoánodo y al CE en compartimientos separados para evitar la mezcla de los productos generados en cada electrodo. Los resultados de estos diseños son dispares y dependen del fotolito empleado, cambio de pH durante la reacción y el potencial de reducción de las distintas especies. Se ha encontrado tanto un aumento [32-33] como una disminución de la eficiencia [34]. A modo de ejemplo, se ha mineralizado ácido fórmico con reducción simultánea de Cu(II) a Cu(0), en un reactor de un solo compartimento [35], mientras que para la oxidación de ácido oxálico y reducción simultánea de Ag(I) a Ag(0) se obtuvieron buenos resultados sólo con reactores de dos compartimentos [33].

En los diseños de dos compartimentos, para mantener la electroneutralidad, se utilizan separadores que permiten el intercambio de iones. Los *separadores permeables* (o *diafragmas*), se construyen habitualmente de vidrio poroso que limita inespecíficamente la migración de aniones y cationes de un compartimento al otro. Los *separadores semipermeables* (o *membranas*) emplean una matriz polimérica con grupos iónicos fijos que actúan como intercambiadores de aniones; estas membranas dejan pasar selectivamente cationes o aniones y son impermeables al solvente y a moléculas no ionizadas. Si bien las membranas permiten una mejor separación de los productos, los diafragmas de vidrio tienen un costo mucho menor y se usan ampliamente. Las tecnologías de celdas de combustible están desarrollando membranas poliméricas muy eficientes, y no debe descartarse que, en el futuro mediato, tales materiales encuentren su uso más generalizado en las celdas fotoelectrocatalíticas.

### 4.2.4. Iluminación

Para alcanzar una iluminación homogénea del fotoánodo, la localización de los electrodos debe tener en cuenta no solo la distribución del campo eléctrico, sino también la posición de la fuente de radiación, de forma tal de evitar (o disminuir al mínimo posible) efectos de pantalla entre los electrodos. Para ello, algunos reactores en batch, colocan el CE en un compartimento separado, o emplean como ventana un CE transparente (vidrio conductor o vidrio conductor platinizado); en este caso, es imposible evitar una pérdida de intensidad de iluminación. También se puede usar un fotoelectrodo transparente (TiO<sub>2</sub> soportado sobre vidrio conductor) como ventana; en este caso debe compatibilizarse la integridad a largo plazo de la película de TiO<sub>2</sub> con un espesor adecuadamente delgado, que permita que la luz llegue a la superficie.

Respecto a las fuentes de radiación, se han utilizado lámparas de arco (Hg-Xe o Xe), tubos fluorescentes (luz negra) y luz solar. Cuando se utilizan lámparas de arco, habitualmente se filtra la radiación infrarroja (comúnmente con filtros de agua), y la radiación UV de longitud de onda menor a 300 nm.

## 5. APLICACIONES

La eficacia de la fotocatalisis asistida por potencial externo para la mineralización de diferentes fotolitos de origen orgánico ha sido demostrada a escala de investigación básica [2-4]. Esta metodología también se aplicó con éxito, a escala de laboratorio, para la desinfección de aguas que contienen *E. Coli* y *Cl. Perfringes* [36], y la oxidación de nitrito a nitrato en medio anaeróbico sobre fotoelectrodos de TiO<sub>2</sub>/Ti [37]. En el caso de la desinfección, se ha

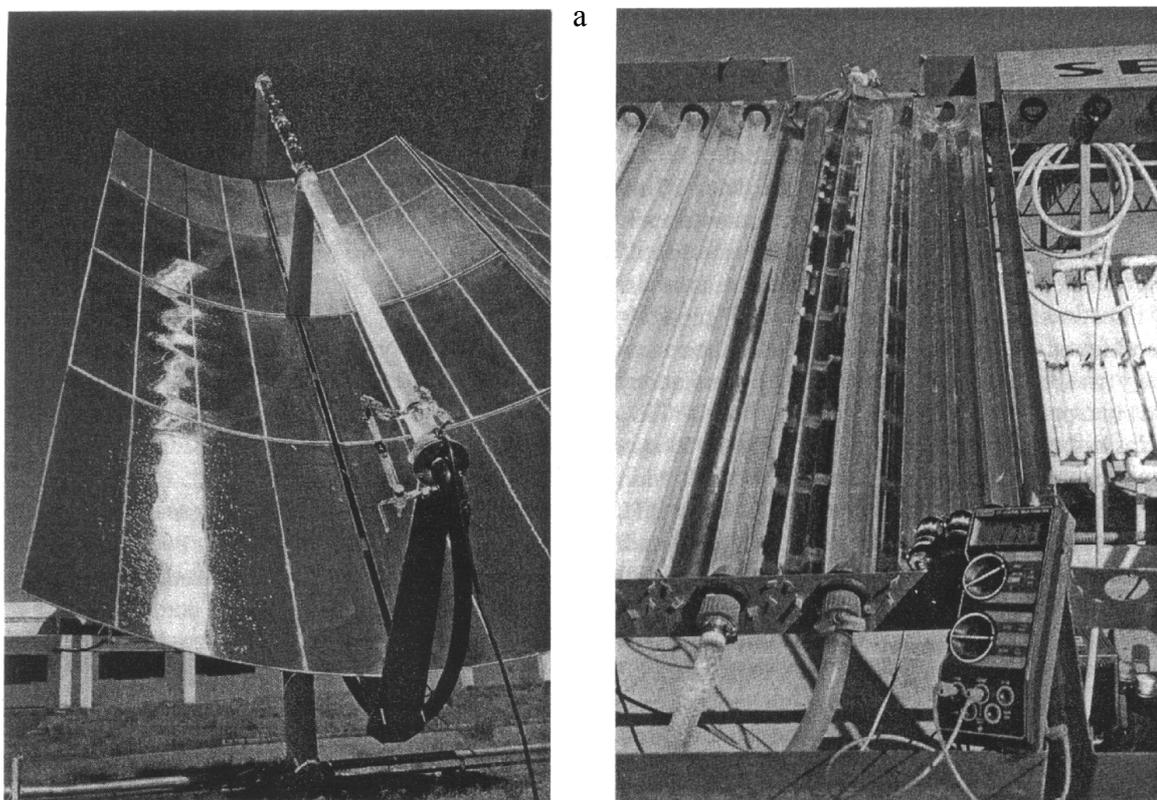
propuesto que las bacterias, cargadas negativamente, se adsorben sobre la superficie positiva, y son destruidas por acción de los  $\cdot\text{OH}$  fotogenerados.

Los desarrollos en escala piloto son mucho más restringidos. Básicamente, se han desarrollado dos tipos de reactores que usan iluminación solar [32, 38] y con lámparas [30]. En ambos reactores la solución a descontaminar recircula por el mismo, pero la geometría (acorde con el tipo de iluminación escogido), el volumen y el tipo de electrodos difieren apreciablemente.

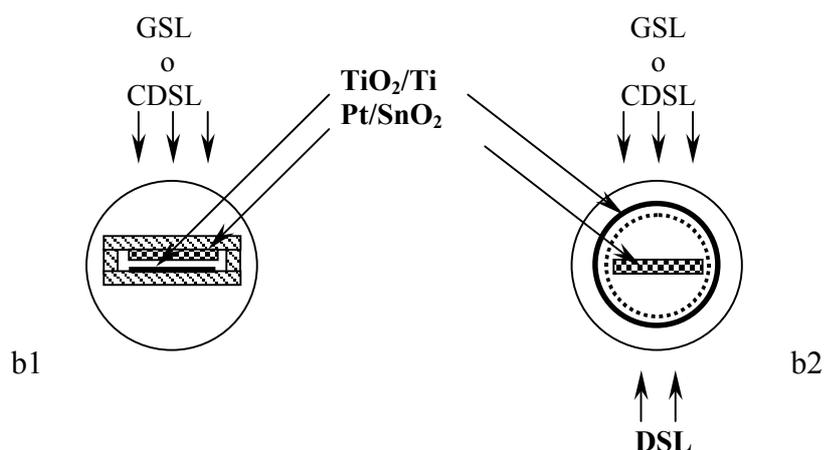
### 5.1. Dispositivos con iluminación solar

Estos dispositivos se desarrollaron en la Plataforma Solar de Almería [32, 38]. Se estudiaron distintos arreglos de reactores fotoelectroquímicos montados sobre dos tipos de colectores solares (ver [Capítulo 3](#)): PTC (del inglés, Parabolic Trough Collectors), denominados Helioman, y de los CPC (Compound Parabolic Collectors). Los PTC pueden operar con iluminación global solar (IGS) y con iluminación solar directa concentrada (ISDC) y los CPC operan en modo IGS.

Sobre los colectores se montaron reactores de uno y dos compartimientos, esquematizados en la Figura 11, colocados en el interior de los tubos de los colectores. Como fotoánodos se emplearon láminas de Ti recubiertas con  $\text{TiO}_2$  por “dip-coating” a partir de una suspensión de  $\text{TiO}_2$  en metanol, con un tratamiento a  $450^\circ\text{C}$  para mejorar la estabilidad y adherencia. Como CE se empleó vidrio conductor con un depósito de Pt de gran área específica. En el modo de tres electrodos se empleó como ER un electrodo SCE.



**Figura 11.** (a) Reactores fotoelectroquímicos solares. Izquierda, módulo Helioman; derecha, colectores parabólicos CPC.



**Figura 11. (b)** Esquema de la sección transversal de un reactor de un compartimiento (b1) y de un reactor de dos compartimentos (b2). Los tubos en estos prototipos son de 220 cm de largo y 4 cm de diámetro.

La Tabla I compara las velocidades de degradación de 4-clorofenol, obtenidas con el reactor de dos compartimentos en ambos colectores, con las determinadas con suspensiones de  $\text{TiO}_2$  en las mismas geometrías.

La relación de velocidades para los reactores fotoelectrocatalíticos en ambos colectores concuerda con la relación de concentración de luz solar entre el Helioman y el CPC (10 soles a un sol). Se observó que tanto con CPC como con PTC los valores de fotocorriente medidos luego de tratamientos prolongados son menores que los obtenidos en las primeras horas de operación [33]. Este efecto de envejecimiento es atribuido a la desactivación de los fotoánodos por adsorción de especies difíciles de degradar (ver también [30]), lo que hace necesario un tratamiento térmico de reactivación de los electrodos<sup>1</sup>.

Tipo de colector	Reactor fotoelectroquímico	Reactor fotoquímico (suspensión)	Relación
PTC	409 (1)	0,477 (2)	857:1
CPC	7,3 (3)	0,106 (4)	60:1

(1) CE:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N; ET:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 N;  $[\text{4-Cl-fenol}]_0 = 27 \text{ mg/L}$ ;  $U = 1,4 \text{ V (ENH)}$ ; flujo: 700 L/h; volumen total: 180 L; área del fotoánodo:  $0,22 \text{ m}^2$ .

(2)  $\text{TiO}_2$  0,2 g/L; flujo: 700 L/h; volumen total 247 L; área iluminada  $800 \text{ m}^2$ , 74,75 L expuestos a iluminación.

(3) CE:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N; ET:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 N;  $[\text{4-Cl-fenol}] = 22 \text{ mg/L}$ ;  $U = 1,4 \text{ V (ENH)}$ ; flujo: 700 L/h; volumen total: 4,5 L; área fotoánodo:  $0,095 \text{ m}^2$ .

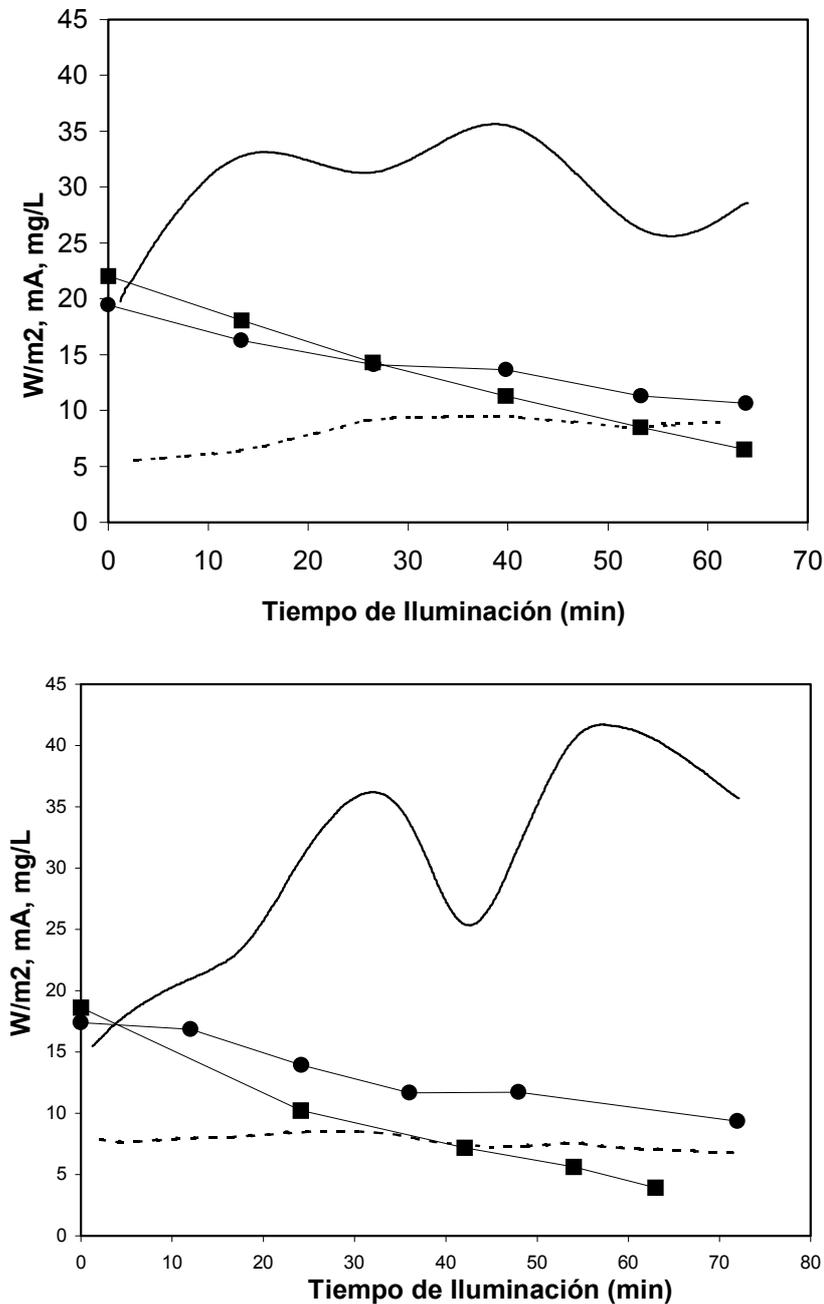
(4)  $\text{TiO}_2$  0,2 g/L; flujo: 700 L/h; volumen total 247 L; área iluminada aproximada:  $9 \text{ m}^2$ .

**Tabla I.** Velocidades de degradación de 4-clorofenol ( $\text{mg min}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) con y sin asistencia de potencial aplicado.

La fotocorriente medida con el reactor de dos compartimentos en un colector Helioman es considerablemente mayor que la correspondiente al diseño de un compartimiento. Para los contaminantes estudiados en estos reactores (4-clorofenol, fenol, y el herbicida Pirimetanilo), no hay una correlación directa entre la fotocorriente, que varía de acuerdo con los cambios de iluminación, y la velocidad de degradación (Figura 12). Es probable que en las condiciones de operación la velocidad esté limitada por la reacción en el contraelectrodo, o por factores difusionales típicos de los reactores tubulares que operan con flujo cuasilaminar [29, 39] (Número de Reynolds,  $\text{Re} = 3600$ ). En casi todos los experimentos realizados, el número de

<sup>1</sup> Es posible que el envenenamiento del CE de Pt también contribuya a este efecto

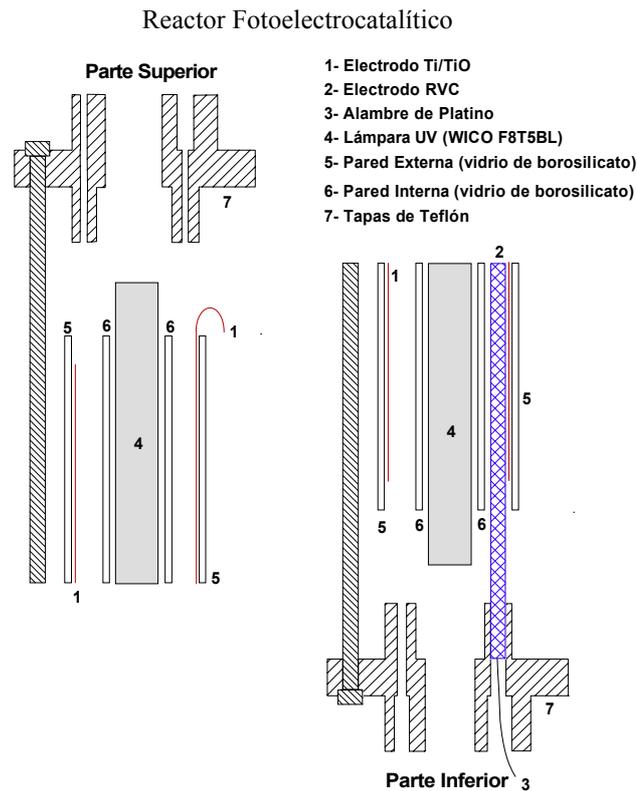
huecos transferidos es tal que permite suponer que si el producto de degradación es  $\text{CO}_2$ ,  $Y > 1$  y por lo tanto hay pasos oxidativos que ocurren en fase homogénea, sin participación del semiconductor.



**Figura 12.** Fotodegradación de 4 Cl- fenol (a) y de pirimetanil (b) en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 N, empleando una celda con dos electrodos con colectores CPC. (—) luz directa UV en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ; (· · ·) fotocorriente en mA; (●) degradación en el reactor fotoelectroquímico (en mg/L); (■) degradación en un reactor fotoquímico (0,2 g/L  $\text{TiO}_2$ ) (b).

## 5.2. Dispositivos con iluminación por lámparas

En la referencia [30] se presenta un estudio detallado de un reactor anular de flujo de 0,20 L iluminado con un tubo fluorescente de “luz negra” de 8 W (F8T5BL, intensidad de luz en el fotoánodo estimada en  $5,1 \text{ mW cm}^{-2}$  ( $1,56 \cdot 10^{-8} \text{ eins s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ), cuyo esquema se muestra en la Figura 13.



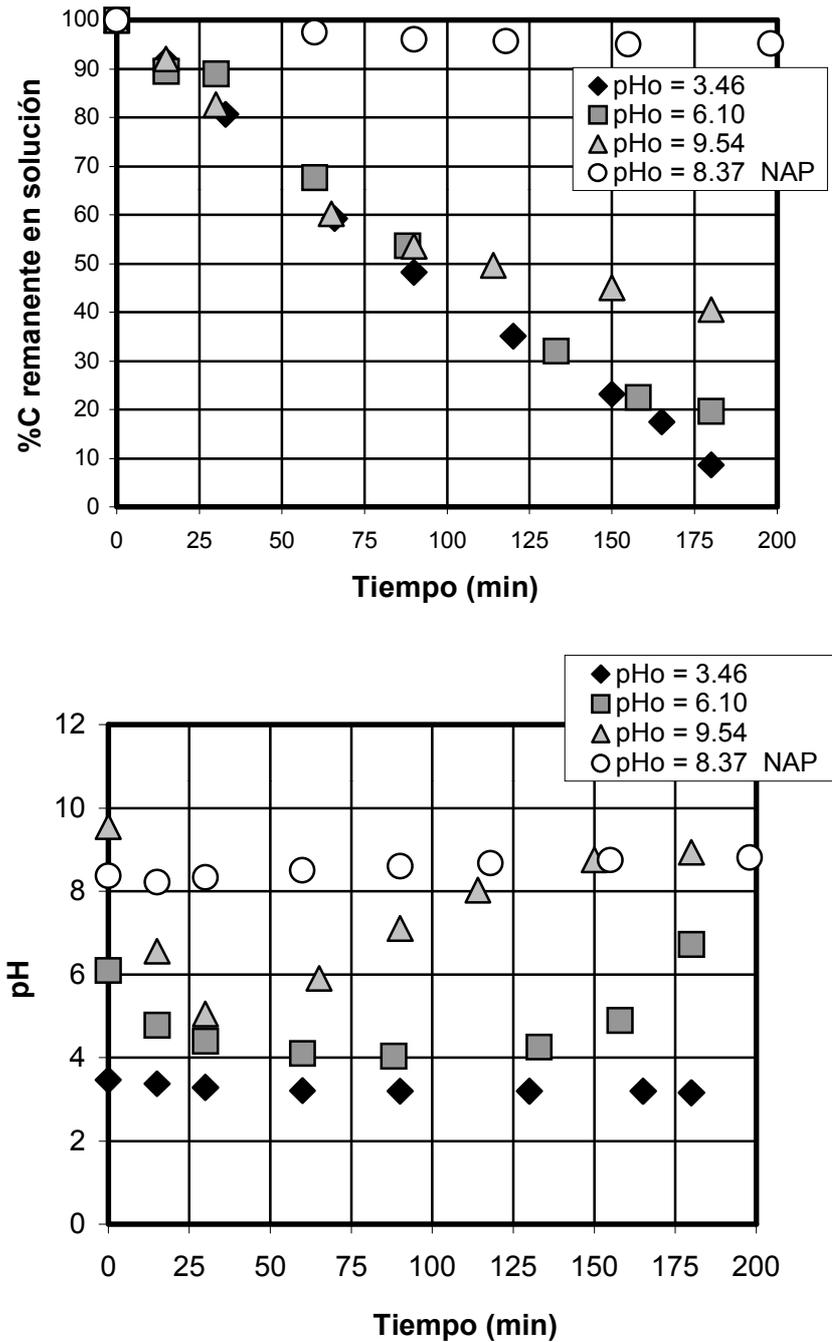
**Figura 13.** Este reactor está armado con dos tubos de vidrio Pyrex concéntricos sujetos por dos tapas de Teflon® con perforaciones para ubicar a los dos electrodos (ET y CE) y la entrada y salida del líquido. En este reactor se trata la solución almacenada en un reservorio con atmósfera controlada ( $O_2$ ,  $N_2$ ) mediante un sistema de bombeo mecánico. En el reservorio se colocan sensores de pH y Cl.

Como fotoánodo se emplea una película de  $TiO_2$  depositada por *dip-coating* [40] sobre una lámina de titanio (0,05 mm de espesor), realizando un tratamiento térmico posterior a 300 °C. Para obtener un campo eléctrico uniforme se utilizaron como CE tres varillas de carbón vítreo reticulado de 5 mm de diámetro, distribuidas simétricamente en el interior del reactor. Como ER se utilizó un electrodo de calomel saturado, conectado por un puente salino delgado colocado muy cerca del fotoánodo. La fracción de materia orgánica remanente en una solución de ácido fórmico (concentración inicial 2,0 mM en NaCl 0,01 M) en función del tiempo de operación presenta curvas similares cuando se trabaja a velocidades de flujo entre 63 y 127 mL/min. Si bien los valores del número de Reynolds, calculados para estos flujos considerando la geometría del reactor [29], corresponden a condiciones de flujo laminar, es probable que la entrada de la solución con una inclinación de 45° respecto al eje del reactor y la colocación de los CE muy cerca de la entrada, provoquen suficiente turbulencia para evitarlo, creando un flujo “turbulento”. Bajo estas condiciones, la velocidad de degradación se independiza del flujo de la solución por el reactor.

La velocidad de degradación de ácido fórmico no cambia significativamente cuando se aplican potenciales mayores que 1,0 V si bien se encuentra un aumento de fotocorriente para  $U > 1,5$  V. Si el potencial supera los 2,5 V se produce la oxidación electroquímica del ácido fórmico [40-41].<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Resulta interesante destacar que cuando se repitieron los experimentos luego de varios meses de operación del reactor, se encontró una disminución en la fotocorriente sin una reducción equivalente en la velocidad de degradación. Estos resultados, que en cierta forma coinciden con los observados durante la operación de fotoelectrorreactores solares [33], podrían ser una consecuencia de la modificación de la superficie del  $TiO_2$ , que afectaría la transferencia de carga al fotoelectrodo, en beneficio de la oxidación por oxígeno.

El pH del medio influye mucho sobre la velocidad de fotodegradación de ácido fórmico. La Figura 14 muestra el efecto del pH inicial ( $\text{pH}_0$ ) sobre la velocidad de degradación en experimentos foto- y fotoelectro-catalíticos y la variación del pH durante el transcurso de los experimentos. A  $\text{pH}_0$  alto prácticamente no hay degradación; la aplicación de un potencial positivo permite la oxidación siempre y cuando  $\text{pH} < 4$ . El aumento de pH en el transcurso de la fotodegradación se debe a la producción de  $\text{OH}^-$  de acuerdo con la reacción global:



**Figura 14.** Efecto del pH sobre la degradación fotoelectrocatalítica de una solución 2,08 mM de ácido fórmico en NaCl 0,01 M. Se utilizó el reactor descrito en la Figura 13, trabajando a un flujo de  $90 \text{ mL min}^{-1}$ . El volumen total de la solución fue de 500 mL. a) variación temporal del porcentaje de carbono orgánico para distintos pH iniciales; b) variación temporal del pH.

Mientras el pH se mantiene cercano a 4, el  $\text{CO}_2$  se elimina arrastrado por el  $\text{O}_2$ . El cambio en el pH frena la oxidación del formiato. Este efecto se relaciona con el cambio de carga en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . A  $\text{pH} > 6$  la superficie del  $\text{TiO}_2$  adquiere carga negativa disminuyendo la adsorción de especies con carga negativa como el formiato. El carbonato que se forma en estas condiciones de pH podría colaborar en la disminución de la velocidad de degradación, aunque su efecto es pequeño [42].

## 6. EPÍLOGO

En las secciones precedentes hemos intentado describir los conceptos fundamentales, ventajas y aplicaciones de la fotocatalisis asistida con potencial externo. Seguramente el lector ha advertido que el método es promisorio para trabajar con un fotocatalizador inmovilizado, evitando así los problemas y costos de separación y recuperación del sólido. La potencialidad de la tecnología para destruir contaminantes orgánicos y simultáneamente remover contaminantes metálicos es también muy evidente. Sin embargo, el lector también habrá tomado nota de los problemas básicos y de diseño que aún quedan por resolver para llegar a una tecnología para transferencia inmediata.

En los aspectos básicos, el punto controvertido es la relación entre la fotocorriente y la velocidad de fotodegradación, tanto para analizar la *performance* de un reactor como para contar con un instrumento simple que mida la velocidad de fotodegradación. Para resolver este problema es necesario conocer el mecanismo de la reacción, y por lo tanto la naturaleza y concentración de los intermediarios, para determinar la longitud de oxidación.

En los aspectos de diseño, si bien se cuenta con una base fuerte de las tecnologías electroquímica y fotoquímica, la combinación de ambas requiere algunos puntos de compromiso entre la optimización de fotones y la optimización de distribución del campo eléctrico. Los temas discutidos más arriba ilustran sobre algunos de los factores que hay que considerar en el diseño de este tipo de reactores, y la complejidad de los procesos involucrados. La elección de las condiciones adecuadas puede llevar a mejorar la eficiencia de la oxidación fotocatalítica de un determinado compuesto o grupo de compuestos. Un desafío en este campo es la obtención de fotocatalizadores soportados robustos, con estabilidad de largo plazo y con alta actividad fotocatalítica prolongada en el tiempo.

La tecnología fotoelectroquímica puede brindar las bases para resolver problemas puntuales de alta complejidad, típicos de los países más desarrollados. Pero además, es muy atractiva en el contexto de Iberoamérica. El problema de contaminación del agua es grave en todo el planeta, pero aún más en muchos de los países de nuestra región, donde la pobreza es una gran barrera para la adaptación de tecnologías complejas (ver Introducción). Muchas comunidades rurales de nuestros países, consumen aguas contaminadas biológicamente y que contienen arsénico, nitratos, etc.; en algunos casos, esas comunidades carecen de energía eléctrica para sustentar procesos de purificación. Es aquí donde la fotocatalisis con catalizadores soportados y con reactores que usen iluminación solar (y el sol pareciera que brilla más en el tercer mundo), puede combinarse con generación fotovoltaica de electricidad para aportar a una mejor calidad de vida sin tener que esperar que se resuelvan los factores políticos y socio-económicos que condenan actualmente a estas comunidades a la pobreza.

## AGRADECIMIENTOS

SAB y RJC agradecen la financiación de la Universidad de Buenos Aires (UBACyT TX-002) y de la Agencia de promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT 4438).

## BIBLIOGRAFÍA

- [1]. L. Sun y J.R. Bolton, *J.Phys.Chem.*, **100**, 4127-4134 (1996).
- [2]. P. Mandelbaum, S.A. Bilmes, A.E. Regazzoni y M.A. Blesa, *Solar Energy*, **65**, 75 (1999).
- [3]. D.H. Kim y M.A. Anderson, *Environ.Sci.Technol.*, **28**, 479 (1994).
- [4]. a) K. Vinodgopal, U. Stafford, K.A. Gray y P.V. Kamat, *J.Phys.Chem.*, **98**, 6797  
b) K. Vinodgopal, S. Hotchandani y P.V. Kamat, *J.Phys.Chem.*, **97**, 9040 (1993).  
c) K. Vinodgopal, P.V. Kamat, *Environ.Sci.Technol.*, **29**, 841-845 (1995).
- [5]. V.C. Pleskov y Yu. Ya. Gurevich, "Semiconductor Photoelectrochemistry", Consultants Bureau, New York, 1986.
- [6]. S. R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes", Plenum Press, New York, 1980
- [7]. R. Memming, *Topics in Current Chemistry*, **169**, 105-181 (1994).
- [8]. E.H. Rhoderick, "Metal Semiconductor Contacts", Clarendon, Oxford, 1978.
- [9]. S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", 2ª edición, Wiley, New York, 1981.
- [10]. A. Many, *Surface Science*, Vol. I, 461. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1975.
- [11]. H.J. Gerischer, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1356 (1991).
- [12]. a) A. Hagfeldt y S.E. Lindquist, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **32**, 245 (1994).  
b) A. Zaban, A. Meier y B.A. Gregg, *J.Phys.Chem.* **101**, 7985 (1997).  
c) J. Bisquert, G.G. Belmonte y F. Fabregat-Santiago, *J.Solid State Electrochem.*, **3**, 337 (1999).  
d) J. Nelson, *Phys. Rev.*, **B59**, 192 (1999).  
e) A. Goossens, B. van der Zanden y J. Schoonman, *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 331 (2000).
- [13]. a) J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.*, **46**, 5247 (1975).  
b) G. Baccarani, B. Riccò y G. Spadini, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5565 (1978).  
c) C. Alcober, Tesis Doctoral; Universidad de Buenos Aires, 1999.
- [14]. G. Hodes, J. Manassen y D. Cahen, *Nature*, **261**, 403 404 (1976).
- [15]. S. Licht, G. Hodes, R. Tenne y J. Manassen, *Nature*, **326**, 863 (1987).
- [16]. W. Gissler y R. Memming, *Proceedings Europ. Conf. on Solar Cells*, 425 435. Luxemburgo, 1972.
- [17]. D. Peramunage y S. Licht, *Solar Energy*, **52**, 197 204 (1994).
- [18]. B. O'Regan y M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
- [19]. a) P.V. Kamat, *Chem.Rev.*, **93**, 267 (1993).  
b) A. Hagfeldt y M. Grätzel, *Chem.Rev.*, **95**, 49 (1995).  
c) J. Hodak, C. Quinteros, M.I. Litter y E. San Román, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, **92**, 5081 (1996).
- [20]. L. Zang y M.A. Rodgers, *J.Phys.Chem. B*, **104**, 468 (2000).
- [21]. S.M. Zakeeruddin, Md.K. Nezeeruddin, R. Humphry-Baker y M. Grätzel, *Inorg. Chim. Acta*, **296**, 250 (1999).
- [22]. a) B. O'Regan y M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).  
b) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Wiessörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer y M. Grätzel, *Nature*, **395**, 583 (1998).  
c) D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J.F. Guillemoles, I. Riess, *J.Phys. Chem. B*, **104**, 2053 (2000).
- [23]. P.A. Mandelbaum, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa y S.A. Bilmes; *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5505 (1999).
- [24]. J.M. Kesselman, G.A. Shreve, M.R. Hoffmann y N.S. Lewis, *J.Phys.Chem.*, **98**, 13385 (1994).
- [25]. M. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos y M. Grätzel, *Helv. Chim. Acta*, **73**, 1788 (1990).
- [26]. K. Vinodgopal y P.V. Kamat, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **38**, 401 (1995).
- [27]. M. Gómez, J. Rodríguez, S.E Lindquist y C.G. Granqvist. *Conference Proceedings, Vol II*, Paper IV.1.8, EUROSUN 98, Slovenia, Septiembre 14-17, 1998.
- [28]. S. Keith, "Electrochemical Processes for Clean Technology", University of Newcastle, UK, 1990.
- [29]. R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena", **cap 2**, NY, London, Willey, 1960.
- [30]. R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3443-3451 (2000).
- [31]. R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *J. Adv Oxd. Tech.*, **3**, 270-276 (1998).
- [32]. P. Fernandez-Ibañez, S. Malato y O. Enea, *Catalysis Today*, **54**, 329-339 (1999).
- [33]. J.A. Byrne, B. Eggins y W. Byres, *Advanced Oxidation Techniques Workshop, AOTs-6 and TiO<sub>2</sub> 5th Conference*, London, Ontario, Canadá, Junio 2000.

- [34]. J. Rodríguez, M. Gómez, S.E. Lindquist y C.G. Granqvist, *Thin Solid Films*, **360**, 250-255 (2000).
- [35]. R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *Advanced Oxidation Techniques Workshop, AOTs-5 and TiO<sub>2</sub> 4th Conference*, Albuquerque, New Mexico, USA, Mayo 1999.
- [36]. I.M. Butterfield, P.A. Christensen, T.P. Curtis y J. Gunlazuardi, *Wat. Res.*, 31, 675-677 (1997).
- [37]. C-C Sun y T-C Chou, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4207-4214 (1998).
- [38]. O. Enea, J. Blanco, S. Malato y M.I. Maldonado, *J. Phys. IV France*, **9(Pr3)**, -301 (1999).
- [39]. C.G. Hill Jr., "Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design", Willey, NY, 1977.
- [40]. R.J. Candal, W.A. Zeltner y M.A. Anderson, *J. Environ. Engr.*, **125**, 906-912, (1999).
- [41]. D.H. Kim, M.A. Anderson y W.A. Zeltner, *J. Environ. Engr., ASCE*, **121**, 590-594 (1995).
- [42]. H.Y. Chen, O. Zahraa y M. Bouchy, *J. Photochem, Photobiol. A*, **108**, 37-44 (1997).