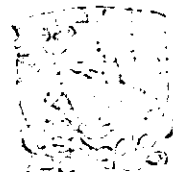


13



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICA

"FOTODEGRADACION ELECTROQUIMICA COMO
ALTERNATIVA PARA EL TRATAMIENTO DE COMPUESTOS
Y DESECHOS QUIMICOS PELIGROSOS"

TRABAJO MONOGRAFICO
DE ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA
JOSE OSWALDO BAUTISTA RIVERA

283101

CIUDAD UNIVERSITARIA

2000





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente Prof. : SILVIA LILIA TEJADA CASTAÑEDA
Vocal Prof. : RODOLFO TORRES BARRERA
Secretario Prof. : AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJIA
1er. Suplente Prof. : CARLOS RODRIGUEZ RIVERA
2º. Suplente Prof. : LANDY IRENE RAMIREZ BURGOS

Sitio donde se desarrollo el tema : Edificio " B " laboratorio - 112, posgrado, F. Q.



AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJIA

ASESORA DEL TEMA



JOSE OSVALDO BAUTISTA RIVERA

SUSTENTANTE

A MIS PADRES:

SR. JOSÉ LUIS BAUTISTA CHAVES
POR CREER EN MI, POR SUS EJEMPLOS QUE
ME HAN ENSEÑADO A SER HOMBRE
LIBRE.
PARA EL MI ETERNA GRATITUD.

A MI MADRE:

SRA. ROSA MARÍA RIVERA FERNÁNDEZ
POR SU AMOR INMENSURABLE,
SU APOYO INCONDICIONAL
Y SUS SACRIFICIOS QUE NO FUERON
EN VANO.
PARA ELLA MI ETERNA GRATITUD.

A MIS HERMANOS:

LUIS ERNESTO
ALEJANDRO
GUADALUPE NANCY
CON CARÍÑO Y GRATITUD
POR EL TIEMPO QUE ME HAN
BRINDADO DE SU VIDA.

A MIS AMIGOS ...

A TODOS Y CADA UNO DE ELLOS, PORQUE
JUNTOS HEMOS COMPARTIDO LOS BUENOS
Y MALOS MOMENTOS DE NUESTRAS VIDAS.

A LA UNAM :

POR LA OPORTUNIDAD QUE
ME DIO DE APRENDER.

GRACIAS A :

AURORA DE LOS ÁNGELES
RAMOS MEJÍA POR SU APOYO
INCONDICIONAL Y ESTIMULO PARA
LOGRAR ESTA META.

A TODOS MIS FAMILIARES:

POR LA FELICIDAD QUE HAN TRAÍDO
A MI VIDA Y POR EL COMPROMISO
DE SER MEJOR CADA DIA.

ÍNDICE

	pag.
Introducción	
Objetivos	
Antecedentes (materiales de contaminación y posibles remedios)	1
Clasificación de los residuos	2
Características de un residuo clasificado como peligroso	4
Tratamientos físicos	7
Tratamientos Químicos	8
Tratamientos Biológicos	10
 CAPITULO PRIMERO	
Semiconductores	11
Conductores y no conductores	12
Anchura de la banda prohibida	14
Semiconductores extrínsecos tipo "n"	16
Semiconductores extrínsecos tipo "p"	16
 CAPITULO SEGUNDO	
Fotoelectroquímica en semiconductores	19
Interacción entre un semiconductor y un electrolito (banda plana, capa de acumulación, capa de disminución, capa de inversión)	20

CAPITULO TERCERO

Fotocatálisis en semiconductores	23
Fotocatálisis heterogénea	23
Fotocatálisis en dióxido de titanio (TiO ₂)	25
El TiO ₂ como electrodo fundamental en la investigación de la fotocatalisis ..	27
Electrodos semiconductores	28
Fotocatálisis con suspensiones de TiO ₂	29
Recombinación	30

CAPITULO CUARTO

Fotodegradación Electroquímica de compuestos Orgánicos e Inorgánicos	32
Compuestos Orgánicos	33
Degradación del tetracloruro de Carbono (CCl ₄)	35
Degradación fotorreactiva del CCl ₄ en presencia de alcoholes	38
Reacción fotocatalítica del Fenol en TiO ₂	39
Fotooxidación del ácido propiónico hecha por oxígeno en presencia de TiO ₂ y iones cobre disueltos	41
Oxidación fotocatalítica en suspensiones acuosas de TiO ₂ ; influencia de los metales disueltos	43
Azul de metileno	46
Cloroformo	47
Pentaclorofenol	49
Ácido Glioxálico	52
Ácido Acético	53

4-Clorofenol	56
Compuestos Inorgánicos	58
Degradación de nitrito a nitrato	59
Oxidación Heterogénea del Manganeso(II) sobre TiO ₂	61
Oxidación fotocatalítica del cianuro a nitrato	63
Efecto del 2-propanol en la superficie para la reducción fotocatalítica de plata y/o iones nitrato en suspensiones ácidas de TiO ₂	66
Fotodegradación oxidativa del mercurocromo en TiO ₂	68
Conclusiones	72
Bibliografía	75

Introducción

Una aplicación ambiental de considerable interés, es la oxidación fotocatalítica de compuestos de tipo orgánico e inorgánico, esto es, llegar a un control y a una eventual destrucción o eliminación de desperdicios peligrosos. La completa mineralización, es decir, la oxidación de estos compuestos para dar bióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O), y compuestos inorgánicos tales como el ácido clorhídrico (HCl), ácido bromhídrico (HBr), iones sulfato (SO_4^{2-}), iones nitrato (NO_3^-), etc., de una variedad de hidrocarburos aromáticos clorinados y compuestos alifáticos, ha sido ampliamente reportada.^{1-2,4,16-28}

En general, de las fuentes de información que hablan acerca de la degradación fotocatalítica de compuestos de origen tanto orgánico como inorgánico (revistas, artículos, libros, tesis, paginas de internet, etc.), la mayor parte de estas, reportan casos de fotodegradación de compuestos en suspensiones acuosas, dándole gran divulgación y aplicación a las suspensiones de TiO_2 . También por el perfil que se pretende dar a este trabajo, es decir, el de presentar una alternativa para la remediación ambiental en medios acuosos contaminados con desechos industriales y/o desechos de aguas domésticas^{2,88}, es que se escogió llevar a cabo para este fin a la fotocatalisis en suspensión, esto es, partículas suspendidas del semiconductor en el medio acuoso. En primer lugar se hará una clasificación del tipo de materiales de contaminación (antecedentes), dividiéndolos en general en dos grandes grupos de compuestos; los primeros en mencionarse serán aquellos que sean de origen orgánico para después hablar de los compuestos de tipo inorgánico. También se hablará de los tratamientos más comúnmente utilizados en el manejo de residuos. Posteriormente se hace mención de los materiales semiconductores (capitulo I) que tienen la propiedad de atrapar a la energía luminosa y transformarla en energía eléctrica o energía química; este capitulo trata las diferentes maneras que hay para clasificar a los semiconductores, unas son las basadas en la estructura cristalina de varios elementos de la familia IV de la tabla periódica, otra, es la que se refiere a la capacidad para conducir la corriente eléctrica que tienen elementos y/o las sustancias, llamándolas materiales conductores, materiales no conductores, y materiales semiconductores que son los que tienen una capacidad intermedia entre los dos grupos

conductores(metales) y no conductores(aislantes).

También, para explicar las propiedades que tienen los semiconductores, se habla del modelo de bandas de energía (teoría de bandas), niveles de fermi, y del efecto fotoeléctrico en los semiconductores.^{5-7,10-15,66}

En el capítulo segundo (fotoelectroquímica de semiconductores), se marcan las diferencias entre la electroquímica y la fotoelectroquímica, pues aunque ambas estudian los efectos de la corriente eléctrica sobre la composición de la materia, se diferencian en que la fotoelectroquímica utiliza a un material semiconductor como uno de sus electrodos. Mas adelante se hace una relación de los casos que ocurren cuando entran en contacto un semiconductor y un electrólito.^{1,7,11,14-16,23,67}

Como tercer capítulo, aparece el tema de fotocatalisis en semiconductores, en donde se habla de los primeros experimentos fotoelectroquímicos hechos por un científico llamado Becquerel en 1839, luego en 1972 Fujishima y Honda, descubrieron la división fotocatalítica del agua (H₂O) en electrodos de TiO₂, hecho que marca el inicio de una nueva era en la fotocatalisis heterogénea (fotodegradación de compuestos por medio de energía luminosa y un semiconductor en fases o estados de agregación diferentes). En la fotodegradación de compuestos, se hace mención de la formación de pares redox (electrón-hueco), es decir, especies con las cuales se llevan a cabo reacciones de oxido-reducción importantes para la degradación de las sustancias tóxicas. También se habla de las diferentes técnicas que existen para la fabricación de electrodos semiconductores, empleados muchas veces en trabajos de investigación, y de las características de la fotocatalisis en suspensiones de TiO₂.^{1,3-4,16-22,23-28,30-41,43-65,68-88}

Por último, en el capítulo cuarto (fotodegradación electroquímica de compuestos orgánicos e inorgánicos), se presenta una descripción general del mecanismo que tiene lugar en la fotodegradación electroquímica de compuestos orgánicos e inorgánicos, así como también algunos ejemplos representativos de estos dos grupos.^{4,16-22,24,27-28,30-38,40-48,50-80,83,86-88}

objetivos:

- *Se presentará una revisión de una de las tecnologías de la electroquímica aplicada en el tratamiento y remediación ambiental de efluentes de origen orgánico e inorgánico.*
- *También se realizará un estudio de las características de la fotocátalisis heterogénea con semiconductores de TiO_2 en suspensión.*
- *Se discutirá la efectividad que tiene el bióxido de titanio (TiO_2), en el mecanismo de la fotodegradación de compuestos.*

ANTECEDENTES

Materiales de contaminación y posibles remedios

Se deben seguir dos líneas bien definidas. La primer línea consiste en determinar a los agentes causantes de la contaminación y la proporción en que éstos llegan a ser peligrosos.^{1,3} La segunda línea, se refiere a la búsqueda de posibles remedios contra tales sustancias o agentes, ya sea para disminuir o neutralizar su toxicidad a través de mecanismos de remediación ambiental. Uno de los objetivos que el presente trabajo se plantea, es el uso y aplicación de la fotodegradación en semiconductores como una alternativa para el tratamiento de compuestos tanto de origen orgánico como inorgánico.

En general existen dos tipos de agentes de contaminación, por un lado está el grupo de materiales transportados por el agua a través de canales, provenientes de hogares, hospitales, escuelas, y edificios comerciales que contienen desechos de alimentos, papel, jabón, detergentes, polvo, ropa etc... .Así también, podemos encontrar dentro de estos residuos a aquellos que son de materia orgánica, y por supuesto, los microorganismos. La mezcla anterior se designa como aguas negras sanitarias o domésticas.^{1,2,18,20-23,37,41-42,53,77,88}

Casi todas las ciudades vierten sus aguas residuales en el río más cercano. Por lo general las propias aguas domésticas, son inocuas y por lo tanto no ponen directamente en peligro la vida de plantas y animales. Sin embargo, la materia orgánica que llevan en suspensión continua su descomposición en el seno del río. Este proceso consume oxígeno, con lo que las cantidades de este gas disuelto en el agua disminuyen hasta alcanzar proporciones que pueden resultar fatales para los peces y otros organismos que viven en el seno del agua, los que mueren por asfixia debido a la falta de este gas. Además de la descomposición, se desprenden gases como el ácido sulfhídrico, que es tóxico.

El segundo grupo de agentes contaminantes, comprende al conjunto de productos inorgánicos llamados también desechos industriales, que son vertidos a los ríos por industrias de distinto tipo, tales como fabricas de colorantes, de fundiciones de hierro y

acero, de productos alimenticios, papel, refinerías, productos químicos etc.. Además, éstas sustancias producen un efecto inmediato. Las partículas sólidas, como por ejemplo el hollín, recubren las plantas del fondo de los ríos asfixiándolas. Del mismo modo, actúan sobre el aparato respiratorio de los peces.

Ciertos compuestos químicos tales como sales de plomo, cinc, cobre y amonio, destruyen la vida alterando la bioquímica de los organismos. Los detergentes sintéticos por ejemplo, retardan la velocidad de absorción de oxígeno atmosférico por el agua.

La mayoría de la materia orgánica procedente de desechos de alimentos, de aguas negras domésticas y de residuos de fábricas, tales como partículas de tierra, es desintegrada en el agua por bacterias, protozoarios y diversos organismos mayores. Este tipo de descomposición bacteriana en presencia de aire se designa como aerobiosis. Sin embargo, la descomposición bacteriana también puede darse en ausencia de oxígeno y a este proceso se le llama anaerobiosis.^{2,88}

También para el caso de los desechos de tipo industrial, existen otros métodos utilizados por algunas industrias para hacer de estos efluentes agentes menos riesgosos para la salud, entre los más comunes se encuentran además de los métodos anteriormente mencionados, otros tratamientos como los basados en resinas de intercambio iónico, combustión completa de los desechos, floculación, sedimentación, etc., generalmente llamados tratamientos físicos y químicos.

Tratamientos físicos y químicos

El incremento poblacional, el desarrollo de la tecnología moderna y las múltiples actividades humanas, han traído consigo inevitablemente la generación de materiales de desecho, los cuales son considerados como desperdicio debido a que en la mayoría de los casos no poseen un valor suficiente para ser retenidos.^{1-2,16,20-21,23}

Un residuo se define como cualquier material generado en los procesos de extracción, beneficio, transformación, producción consumo, utilización, control o tratamiento cuya calidad no permita usarlo nuevamente en el proceso que lo generó, de

acuerdo con la "*Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente*".⁸⁸

A continuación se presenta una clasificación de los diferentes tipos de residuos de manera diferente:

- *Residuos industriales*: Son subproductos o residuos de procesos de transformación. Cabe mencionar que estos, se utilizan para buscar un mayor bienestar del hombre.
- *Residuos municipales*: Son residuos municipales o urbanos, consisten en un material heterogéneo que contiene residuos sólidos putrescibles, derivados de las actividades de las comunidades, incluyen los productos del barrido de las calles y restos sólidos procedentes de mercados y jardines.
- *Residuos agroquímicos* : Son residuos generados por la aplicación de plaguicidas en el control de enfermedades y plagas que atacan a los cultivos desde que las plantas inician su crecimiento, hasta la cosecha y aún en almacenamiento.

(Plaguicida, es una sustancia o mezcla de sustancias que se destinan para controlar plagas). Algunos plaguicidas prohibidos para su importación, fabricación, formulación, comercialización y uso en México, son: Acetato propionato de fenil mercurio, Aldrin, Dieldrin, Mirex, Nitrofen entre otros.

- *Residuos hospitalarios*: Son residuos generados en hospitales y establecimientos de salud que presentan riesgos y dificultades especiales en su manejo, debido principalmente a su carácter infeccioso de algunos de estos.
- *Residuos radioactivos*: Cualquier material que contenga o este contaminado con radionúclidos a concentraciones o niveles de radioactividad, mayores a las señaladas por la *Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardas* y para el cual no se prevé uso alguno.^{2,16-17,19-21,23,88}

La generación y disposición final de residuos peligrosos de origen industrial, ha sido motivo de preocupación de las autoridades ambientales de todos los países. En México aunque ya se había previsto este renglón, no se le ha prestado la suficiente

atención a causa de lo escaso y esporádico de residuos con esta categoría.

La generación de residuos industriales no es la fuente principal de los residuos peligrosos, ya que también se generan en los residuos agroquímicos, en los residuos hospitalarios y en los mineros; siendo su grado de peligrosidad muy variado.

El problema de residuos peligrosos, se ha convertido finalmente en un serio problema de orden social, político e higiénico, este problema no puede resolverse con los métodos corrientes, de depositar los residuos peligrosos en terrenos a cielo abierto por el alto riesgo que estos materiales presentan. Las prescripciones legales para la depuración de aguas y del aire impiden que se use este método, y quien lo sigue realizando la hace de manera clandestina. También es cierto el hecho de que los sistemas de manejo de residuos peligrosos elaborados en los países industrializados no siempre son aplicables a los países en desarrollo, por ser de un elevado precio y complicada tecnología exigiendo mayor información y pruebas de laboratorio.

Todas las empresas generan en mayor o menor grado residuos que son sólidos, líquidos, polvos y lodos, algunos de ellos peligrosos. En México de acuerdo con la propia *Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente*,⁸⁸ define a un residuo como material peligroso: A todos aquellos residuos, en cualquier estado físico, que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, venenosas, biológico infecciosas o irritantes, representen un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente (*CRETIB*).

Para la determinación de las características anteriormente mencionadas en los residuos, se deberán llevar a cabo las pruebas de análisis previstos en las normas oficiales mexicanas correspondientes:

Corrosividad

Un residuo se considera peligroso por su corrosividad cuando:

- Se encuentra en fase acuosa y presenta un pH (potencial de hidrogeno) sobre la escala

menor o igual a 2, o mayor o igual a 12.5 unidades de pH.

- En un líquido no acuoso y a una temperatura de 55° es capaz de corroer el acero al Carbón (SAE 1020), a una velocidad de 6.35 milímetros por año.
- Es un sólido que cuando se mezcla en una relación 1:2 con agua bidestilada, presenta un pH menor o igual a 2.0 o mayor o igual a 12.5 unidades de pH.

Reactividad

Un reactivo se considera peligroso por su reactividad cuando:

- A 25°C (veinticinco grados centígrados), se pone en contacto con agua en relación (residuo-agua) de 5:1, 5:3, 5:5, y reacciona violentamente formando gases, vapores y humos tóxicos.
- A 25°C se combina o polimeriza y experimenta cambios que provoquen ignición.
- Posee en su constitución cianuros o sulfuros liberables, y cuando se expone a condiciones ácidas genera gases en cantidades mayores a 250 mg de HCN/Kg (doscientos cincuenta miligramos de ácido cianhídrico sobre kilogramo) del residuo o 500 mg de H₂S/Kg (quinientos miligramos de ácido sulfhídrico sobre kilogramo de residuo).

Explosividad

Un residuo se considera peligroso por su explosividad cuando:

Cuando es capaz de producir una reacción o descomposición detonante o explosiva a 25°C solo o en presencia de una fuente de ignición.

Toxicidad y ambiente

Un residuo se considera peligroso por su toxicidad al ambiente cuando:

- Cuando se somete a la prueba de extracción conforme a la norma oficial mexicana NOM-053-ECOL/1993,⁸⁸ o cualquier otro método equivalente aprobado por la Secretaría

del Medio Ambiente, el extracto *PECT* (Prueba de extracción para la característica de toxicidad) de la muestra representativa contiene cualquiera de los constituyentes listados en las tablas 1, 2 y 3 de esta Norma, a una concentración igual o mayor al límite señalado. Por ejemplo la concentración máxima permitida para compuestos inorgánicos tales como el mercurio debe ser de un máximo de 0.2 mg/l, para el plomo y la plata es de 5.0 mg/l etc.. En el caso de constituyentes orgánicos la concentración máxima permitida para el pentaclorofenol es de 100 mg/l, para el benceno y tetracloruro de carbono 0.5 mg/l, para el cloroformo 6.0mg/l, para fenol y tolueno 14.4 mg/l, tan solo por mencionar algunos casos.

Inflamabilidad

Un residuo se considera peligroso por su inflamabilidad cuando:

- En solución acuosa, contiene más de 24% de alcohol en volumen.
- Es líquido y tenga un punto de inflamación inferior a 60°C.
- No sea líquido, pero sea capaz de provocar fuego por fricción, absorción de humedad o cambios químicos espontáneos a (25C° y 1.03 Kg/cm²).

Biológico Infecciosas

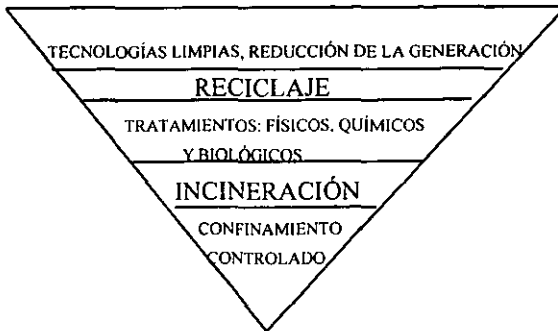
Un residuo con características biológico infecciosas se considera peligroso cuando presenta cualquiera de las siguientes propiedades:

- Cuando el residuo contiene bacterias, virus y otros microorganismos con capacidad de infección.
- Cuando contiene toxinas producidas por microorganismos que causen efectos a seres vivos.

De manera general, la mezcla de un residuo peligroso con un residuo no peligroso será considerada residuo peligroso.

Tratamiento de residuos industriales peligrosos⁸⁸

estrategia de manejo de los residuos industriales:



Debe tenerse cuenta que:

- No todos los residuos pueden ser reciclados
- No todos pueden ser estabilizados
- No todos pueden ser incinerados
- No todos pueden ser confinados

(por no ser técnica y económicamente viables)

A continuación se presentan algunas tecnologías para el tratamiento de residuos industriales, municipales etc. :

Tratamientos físicos^{1-2,16,20-21,23}

Hay varios tipos de procesos conocidos para el tratamiento físico de residuos químicos. De cualquier modo, muy pocos de ellos son desarrollados o usados en la industria.

Los procesos más conocidos son: sedimentación, centrifugación, filtración, floculación y evaporación solar. Dichos procesos físicos pueden ser separados en dos

categorías que son: procesos de separación de fases y procesos de separación de componentes.

La sedimentación y la centrifugación son utilizadas en procesos de separación de fases; el intercambio líquido iónico y cristalización son usados para separación de componentes y la destilación en ambos.

Los procesos de separación de fases son empleados para reducir el volumen del residuo y para concentrarlo en una fase antes del tratamiento. Este proceso es utilizado para residuos como lodos, suspensiones y emulsiones que contienen más de una fase.

La filtración, centrifugación y floculación, pueden ser usadas en suspensiones que tengan partículas gruesas. Si la suspensión es coloidal, es utilizada la floculación y la ultrafiltración. Si se sabe que el residuo contiene componentes volátiles, se usa la evaporación y destilación.

Tratamientos químicos ^{1-2,16,20-21,23}

Este tipo de tratamiento esta destinado para la separación de elementos/componentes de mezclas peligrosas o bien a la reducción de peligrosidad mediante reacción química.

Existen varios procesos químicos utilizados para el tratamiento de los residuos químicos, relativamente muy pocos de ellos son utilizados como tratamiento primario o único. Los procesos químicos aplicables son: calcinación catálisis, cloración, electrólisis, hidrólisis, descarga de microondas, neutralización oxidación, fotólisis, precipitación y reducción.

De estos procesos los más utilizados son: neutralización y precipitación, otros como la descarga de microondas y la catálisis en su variante de fotocátalisis en suspensiones están en proceso de desarrollo para una posterior aplicación.^{12,14,16}

Neutralización

La neutralización es una reacción que se ajusta tanto a ácidos como a bases por adición de otra sustancia para alcanzar un pH de 7 (neutralización). El caudal tratado no cambia esencialmente de estado físico, excepto alguna posible precipitación o evolución de gas. Dicho proceso tiene aplicación tanto para líquidos como lodos y fangos, y es utilizada en industrias tales como: química metálica y farmacéutica.

Los métodos para lograr la neutralización básicamente son:

- a) Adición de ácidos o bases
- b) Paso de residuos ácidos a través de lechos empacados de piedra caliza
- c) Mezcla de residuos ácidos con suspensiones calizas
- d) Adición de soluciones básicas concentradas a caudales ácidos

Precipitación

La precipitación química es relacionada con procesos de separación tales como la filtración para remover los sedimentos.

Los iones metálicos y aniones no deseados son comúnmente removidos de caudales siendo convertidos a su forma insoluble. El proceso puede ser precedido por una reducción química del ion metálico a su forma que puede ser fácilmente precipitable. La precipitación puede ser inducida por:

- a) Agentes alcalinos (NaOH, CaO)
- b) Sulfuros solubles, tales como sulfuros de sodio ó ácido sulfhídrico y sulfuros insolubles como sulfuro ferroso, son usados para precipitar los iones de metales pesados.
- c) Sulfatos, como sulfato de Zinc o sulfato ferroso son utilizados para precipitar complejos de cianuro.
- d) Carbonatos, la precipitación con carbonatos es muy acertada en la remoción de

metales. La precipitación directa de los iones metálicos con carbonato de calcio o la conversión de hidróxidos de carbono es muy común, ya que los carbonatos son fácilmente filtrables.

Tratamientos biológicos ^{1-2,16,20-21,23}

Son tratamientos destinados a la destrucción de compuestos orgánicos, se realizan a partir de microorganismos de diversa actividad biológica (aerobios y anaerobios). Ejemplos de esta técnica son: tanques digestores, fosas bioenzimáticas, clarificadores y lagunas de oxigenación.

Es importante señalar que debido a la importancia que tienen los tratamientos químicos para el manejo de compuestos orgánicos e inorgánicos potencialmente tóxicos, la neutralización por mencionar un caso, no es utilizada estrictamente para hacer de un residuo una sustancia menos peligrosa, si no que en ocasiones actúa sólo como un pretratamiento en la destrucción de agentes contaminantes.

Cabe mencionar que estos tratamientos son de gran utilidad para la conversión de residuos peligrosos a otras sustancias de menor riesgo, pero su principal desventaja consiste como se mencionó anteriormente, en que no siempre son aplicables a los países en desarrollo, por la complicada tecnología y por la gran inversión que se necesita para su implantación, pues en su mayoría son tratamientos con equipos de alto costo, y es en este sentido en donde toma valor este trabajo, pues en él se busca dar u ofrecer una alternativa para el tratamiento de sustancias y compuestos tóxicos, basada en la fotoelectroquímica de semiconductores.

Capítulo 1

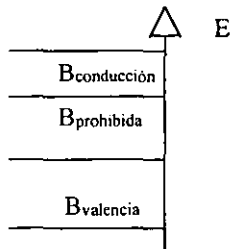
Semiconductores

Estructura electrónica en los sólidos: Para un átomo aislado, la mecánica cuántica predice un conjunto de niveles de energía, parte de los cuales, pero no todos, están ocupados por electrones. A los niveles ocupados por electrones se les llaman niveles de energía permitidos y en los niveles en donde no pueden encontrarse electrones, se les denomina zonas prohibidas.

En cambio cuando se tienen empaquetados densamente a muchos átomos, como los que forman a un sólido, la proximidad entre ellos, la influencia de cada átomo para con los demás y viceversa, provocan que los niveles de energía se perturben ligeramente consiguiéndose con ello un desdoblamiento de los niveles electrónicos. Estas perturbaciones en los niveles forman una banda continua que se conoce como banda de energía.

Cuando un electrón gira alrededor del núcleo de un átomo, forma lo que se conoce como nube electrónica, que en algunas regiones es más espesa y en otras más tenue, pero como el electrón puede encontrarse en cualquier sitio girando alrededor del núcleo, excepto dentro de él, la nube electrónica tiene formas diferentes.^{5,7,14,16}

La zona que es ocupada por la nube electrónica recibe el nombre de orbital. Se conoce como banda de valencia a las formas de orbitales de enlace llenas, y banda de conducción, a las formas de orbitales de antienlace vacantes. Estas bandas están separadas por una región llamada banda prohibida de energía. A continuación se presenta un esquema que delimita las zonas de cada banda y la respectiva separación entre ellas.



Conductores y no Conductores

Una clasificación para elementos de la tabla periódica así como para las sustancias químicas, es la de separar a los materiales en conductores, no conductores, y semiconductores, esto debido a la capacidad que tiene cada uno de estos materiales para conducir o no conducir la corriente eléctrica. Resultan ser muy buenos conductores de la electricidad el cobre, la plata, el oro y el platino, pues para estos metales, los electrones más externos son compartidos por todos los átomos, además sus niveles electrónicos internos completos están unidos a sus respectivos núcleos, pero sus electrones más externos de los niveles no completos, llamados electrones de valencia, son libres de vagar a través de todo el material.^{1,5-6,9-16,65}

Existen materiales que al contrario de los buenos conductores, son buenos aislantes y se denominan por ello no conductores, careciendo prácticamente de electrones libres.

En estas sustancias como el cuarzo, la mica, el azufre, todos los electrones permanecen unidos a sus respectivos átomos. Para los materiales no conductores la conductividad eléctrica, que es una medida de la capacidad del material para conducir la corriente, puede bajar hasta 10^{-16} ohm-metro, para los conductores suele estar entre 10^7 y 10^8 ohm-metro, mientras que para los semiconductores oscila entre 10^9 ohm-metro.

Otra forma de establecer una clasificación para los materiales nombrados anteriormente, es la que toma en cuenta la relación de tipo lineal que existe entre la resistividad y la temperatura, en donde la resistividad (ρ) es el inverso de la conductividad. En el caso de los metales se tiene la siguiente relación:

$$\rho = \rho_0 + \rho(T)$$

En este caso, al aumentar la temperatura del metal, aumenta la resistividad del mismo.

Para los semiconductores, la resistividad es inversamente proporcional a la temperatura, es decir, la resistividad disminuye al aumentar la temperatura.

$$\rho = \rho_0 \exp(\beta / T)$$

donde :

ρ_0, β = Son constantes.

T = Temperatura.

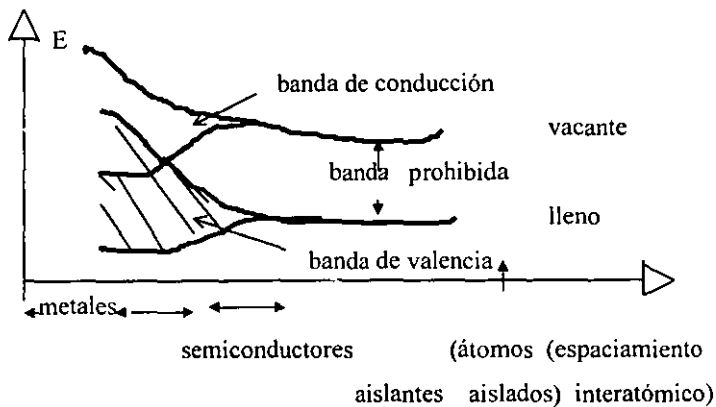
También se clasifican conforme al número de elementos que los conforman ^{12,14}

De los semiconductores conocidos, algunos son de considerable importancia, ejemplos típicos son las formas cristalinas de varios elementos situados en la cuarta columna de la tabla periódica. Dos elementos importantes encontrados en este grupo son el Silicio y el Germanio entre otros, en donde a medida que aumenta el peso atómico de este grupo, los elementos cambian de aislantes pasando por semiconductores hasta llegar finalmente a ser metales.

Cabe señalar que a excepción del Pb y Sn, todos los demás elementos tienen una estructura cúbica simétrica. Asimismo los podemos dividir en compuestos binarios como el TiO_2 , en compuestos ternarios (SrTiO_3), en compuestos orgánicos e inorgánicos de los grupos IIIA-VA en combinación uno a uno. También llegan a formarse semiconductores isoelectrónicos, cuando existe entre los grupos IIIA y VA un elemento intermediario perteneciente al grupo IVA.

En cuanto a su estructura atómica se clasifican como elementos (Pb), como compuestos intermetálicos (GaAs), como óxidos metálicos TiO_2 , sulfuros o calcogenuros metálicos (CdS) y óxidos metálicos tipo mineral (MgTiO_4), y en orgánicos como el antraceno.

Para un buen conductor de la electricidad, es decir un metal, la banda de conducción y la banda de valencia se traslapan. En estas condiciones, los niveles de energía llenos y niveles de energía vacantes se encuentran a la misma energía en los sólidos, lo que origina que los electrones se puedan mover libremente de un nivel a otro (*ver figura abajo*).



En los semiconductores la banda prohibida de energía (B_p), tiene un intervalo que va de 0.5 a 3.0 eV. Para que los electrones de la banda de valencia puedan transmitirse y lleguen a la banda de conducción, necesitan de una energía mayor a la de la banda prohibida, es decir, necesitan de una energía de radiación de muy alta frecuencia para romper algunas uniones de átomos o moléculas.

Para conseguir la formación de portadores de carga (generación de electrones y/o huecos), se cuenta con tres formas, una de ellas es la que esta basada en la agitación térmica, en este caso como la banda prohibida es considerablemente reducida, una pequeña agitación térmica puede hacer que un electrón pase de una banda a otra, otra forma es la que toma en cuenta al efecto fotoeléctrico, que se mencionará posteriormente y finalmente otra manera de generar portadores de carga, es la que se basa en el procedimiento de contaminar al semiconductor con impurezas y esto con el fin de poder formar nuevos niveles de energía dentro de la banda prohibida.

Anchura de la banda prohibida

Con respecto a los metales, la banda de conducción (B_c) y la banda de valencia (B_v), se encuentran muy unidas por lo que la banda prohibida es angosta. Pero aun cuando la

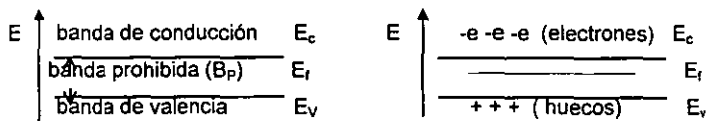
energía de los electrones sea muy pequeña, siempre existirá una cierta conducción eléctrica. Para el caso de los aislantes, la banda de conducción y la banda de valencia están separadas por una banda prohibida (B_P) de anchura muy grande. En los semiconductores, la anchura de la banda prohibida es intermedia entre la banda que existe en los metales y la que presentan los aislantes.^{5-6,11,14,16}

Nivel de Fermi

En general para cualquier sólido, el nivel de fermi representa la distribución de los electrones en los distintos niveles de energía. Aplicado a los materiales semiconductores, ayuda a conocer la probabilidad de que cierto nivel energético este ocupado por un electrón.

El nivel de Fermi es la energía a la cual la probabilidad de que un nivel de energía este ocupado por un electrón sea exactamente igual a 1/2. Por encima del valor de la energía de Fermi la probabilidad de que un electrón ocupe un nivel energético tiende a cero y los niveles de energía están vacíos, por los cual, por debajo de la energía de Fermi los niveles de energía están llenos (la probabilidad tiende a uno).^{5-6,11-12,14,16}

Para un semiconductor la energía de fermi (E_f), se encuentra adentro de la banda prohibida y/o en medio de la energía de la banda de conducción (E_c) y la energía de la banda de valencia (E_v). (ver fig. 1a)^{1,3}.



(Fig. 1a. E_f dentro de la B_P) (Fig. 2b. E_f en un semiconductor intrínseco)

Cuando un electrón es excitado a la banda de conducción, se genera un hueco en la banda de valencia. A un semiconductor que tiene la misma cantidad de huecos en la banda de valencia que electrones en la banda de conducción se le llama semiconductor intrínseco.

Para este tipo de semiconductores el nivel de Fermi se localiza prácticamente a la mitad de la banda prohibida (*ver figura 2b*).

En la realidad casi no se encuentran este tipo de semiconductores. Se les llama semiconductores extrínsecos a aquellos semiconductores que contienen diminutas cantidades de impurezas que puedan tomar el lugar de átomos del material, de sitios intersticiales, o bien semiconductores que tengan defectos estequiometricos, que hacen que el nivel de Fermi se localice cerca de la banda de valencia o de la banda de conducción.

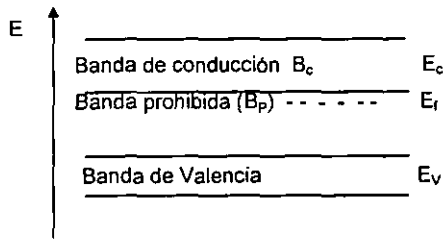
Puede darse el caso en que algunas impurezas cedan electrones a la banda de conducción, cuando esto ocurre se dice que son impurezas donadoras. En cambio cuando un átomo cede un electrón adquiere una carga positiva que se le denomina impureza donadora ionizada. Sin embargo a lo anterior no se le puede considerar como algo equivalente a un hueco en la banda de valencia.

Como se mencionó anteriormente, es muy difícil tener semiconductores que contengan igual número de electrones excitados que huecos en la banda de valencia, porque no todos provienen de la formación de un par electrón-hueco. Se llaman portadores mayoritarios, a la población más grande que exista ya sea de electrones o huecos.

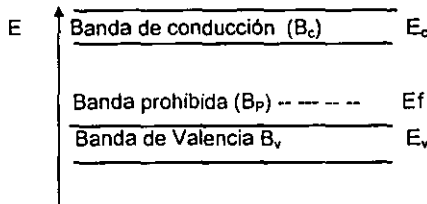
Si los electrones son los portadores mayoritarios, el semiconductor recibe el nombre de semiconductor extrínseco de tipo "n", pues éste contiene un exceso de portadores negativos (*ver fig.3a*). En el modelo de bandas, el semiconductor tipo "n" se representa con un acercamiento del nivel de Fermi a la banda de conducción, pero en el caso en que se tenga una impurificación grande, en el semiconductor de tipo "n", el nivel de Fermi esta localizado muy cerca del nivel inferior de la banda de conducción.¹²

Cuando una impureza tiende a capturar a un electrón cercano, y esto origina el desplazamiento aparente de un hueco, se dice que es una impureza aceptora.

De esta forma los huecos se convierten en los portadores mayoritarios, y a un semiconductor con esta característica, se le llama semiconductor extrínseco de tipo "p", por tener un exceso de portadores positivos. Para este semiconductor, el nivel de Fermi es menor, situándose ligeramente por arriba del nivel superior de la banda de valencia (*ver fig.4a*).^{1,3}



(figura 3a semiconductor extrínseco tipo "n")



(figura 4a semiconductor extrínseco de tipo "p")

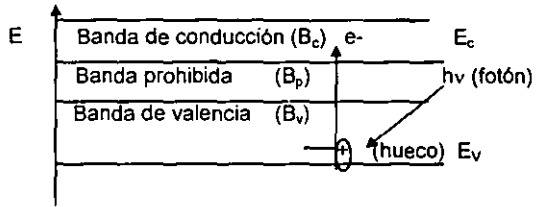
Efecto fotoeléctrico en los semiconductores

Los semiconductores, son sensibles a la radiación electromagnética comprendida en zonas como: infrarrojo que abarca una energía de (10^{-3} - 1.59eV); visible (1.59 - 3.25 eV); y ultravioleta ($3.25 - 10^3$) del espectro, con longitudes de onda entre 10^{-7} y 10^{-9} .

Para los semiconductores, la interacción de la luz con ellos, provoca la ruptura de un enlace, así como también la transferencia de energía de un fotón a un electrón.

Si en un átomo se observa un cuanto de energía, el electrón pasa de un nivel bajo a uno más alto y por lo tanto la energía del electrón varía por cuantos (proporciones determinadas).

Dicho de otra manera, la longitud de onda de la luz causa que esta transmisión sea de una energía igual o mayor que la requerida para atravesar la banda prohibida. Como resultado de lo anterior se forma un par electron-hueco (ver fig.5a).^{1,5,14-16}



(Fig.5a, paso de un electrón de la B_v a la B_c, formación del par electrón - hueco).

Capítulo II.

Fotoelectroquímica en semiconductores

De manera general, la electroquímica estudia los efectos que tiene la corriente eléctrica en la composición de la materia, así como también la conversión de energía química en energía eléctrica. Para observar lo anterior se necesita tener generalmente una interfase sólido-líquido, es decir, de un electrodo-electrolito. En este caso los semiconductores pueden ser empleados como electrodos en celdas electroquímicas.^{11,14,16,65} De la misma manera en que la electroquímica estudia los efectos de la corriente eléctrica sobre la composición de la materia y así mismo la conversión de la energía química en eléctrica, la fotoelectroquímica también lo hace, solo que a diferencia de la primera, la fotoelectroquímica utiliza a un semiconductor como uno de sus electrodos en la celda.

Las celdas fotoelectroquímicas pueden transformar de manera directa, la energía luminosa (natural o artificial) en electricidad, proceso llamado “fotoelectrovoltáico”, promover reacciones químicas en donde la energía luminosa es almacenada en los productos de reacción, proceso “fotoelectrosintético” o también, utilizar la energía luminosa para acelerar a una reacción química, es decir, un proceso de tipo “fotoelectrocatalítico”.

La unión de un semiconductor con un electrolito, es decir, de un sólido con una sustancia que en solución acuosa es conductora de la corriente eléctrica, es la base de sistemas fotoelectroquímicos.

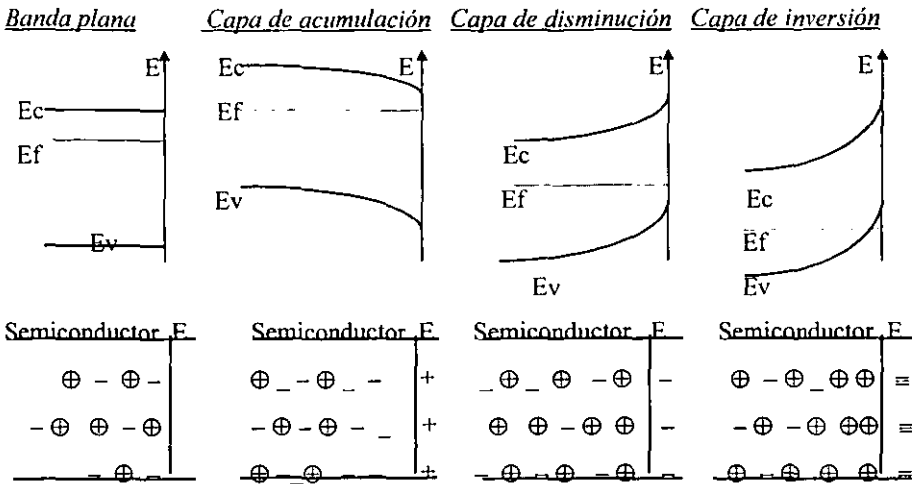
Estas uniones se caracterizan por la unión de una doble capa eléctrica que genera un campo eléctrico en la región de carga espacial llamada barrera de schottky. La región de carga espacial puede ser representada mediante el modelo de doblamiento de bandas (*fig.3a*). Esta barrera permite el flujo de carga en un sentido y lo impide en el otro sentido.

La formación de una doble capa y la redistribución de cargas generalmente se obtienen como resultado de la interacción o contacto entre el semiconductor y una fase que puede ser líquida, sólida, o gaseosa, es decir, la capa de carga espacial es producida a

partir e la transferencia de portadores de carga móviles entre el semiconductor y la fase, o también por la captura de portadores de carga en los estados superficiales en la interfase.

La interacción entre un semiconductor y un electrólito o un metal, lleva a los siguientes casos:

- I) *Banda plana*: Es la interacción semiconductor – solución o metal en la interfase, en donde no se forma una capa de carga espacial.
- II) *Capa de acumulación*: Es la existencia de una capa de carga positiva en la interfase por lo que incrementa la concentración de portadores de carga mayoritarios, es decir, de electrones cerca de la superficie, dentro de la región de capa de carga espacial.
- III) *Capa de disminución*: Representa la acumulación de capas con cargas negativas en la interfase por lo que la concentración de electrones mayoritarios es menor que los que hay en el interior del semiconductor.
- IV) *Capa de inversión*: La región superficial del semiconductor aparenta ser de tipo “P”, es decir, los portadores minoritarios que en este caso son portadores de carga positiva, se acumulan en la región o zona de carga espacial, volviéndose en este caso mayoritarios por lo que se invierten las características del metal. Mientras esto ocurre, en el cuerpo o interior del semiconductor se sigue exhibiendo un comportamiento tipo “n” (*ver Fig.3a*).



(Fig.3a. Tipos de casos que ocurren en la interfase semiconductor-electrolito (E)).^{1,3}

Cuando el nivel de Fermi de un semiconductor tipo "n" esta por encima del nivel de Fermi de un electrolito, ambos niveles se equilibran mediante la transferencia o el paso de electrones del semiconductor al electrolito. Lo anterior produce una región de carga espacial negativa en el semiconductor, que hace que se doblen las fronteras de las bandas de conducción y de valencia, formando con ello una barrera de potencial contra la transferencia de electrones posterior al electrolito.

Si se aplica un potencial negativo a este material, es posible transferir electrones a especies que se encuentren en un estado oxidado y así poder reducir las, en este caso el material se comporta como un cátodo, en cambio si se aplica un potencial positivo, la barrera de potencial impedirá el flujo de carga por lo que el material no podrá funcionar como ánodo.

Una situación análoga pero inversa ocurre, si en lugar de usar un semiconductor de tipo "n" se utiliza a uno de tipo "p".^{1,3,14-16}

En el caso en que el nivel inicial de Fermi del semiconductor se encuentre por debajo del nivel de Fermi del electrolito, una región de carga espacial negativa se forma en el semiconductor, así como también el esperado desdoblamiento de bandas de conducción y valencia produciendo con ello una barrera de conducción contra las transferencias subsiguientes de huecos o cargas positivas al electrolito. En otras palabras, si se maneja a un electrodo semiconductor de tipo "n" en una celda electroquímica, los procesos de reducción se favorecerán y los procesos de oxidación no, pero si el semiconductor es de tipo "p" se promoverán más las reacciones de oxidación y las de reducción se obstaculizarán.

-Cuando los portadores minoritarios (huecos), pueden difundirse hacia la barrera de carga espacial antes de que se efectúe la recombinación de los portadores mayoritarios, es decir electrones, los pares electrón-hueco producidos por iluminación, son separados bajo la influencia de un campo eléctrico presente en la región. Se tiene que evitar la recombinación debido a que ésta, es un factor limitante en la fotoelectroquímica de semiconductores. En condiciones de iluminación el potencial del semiconductor es conducido a un potencial de banda plana, en donde el nivel de energía de las bandas es constante desde el seno de la solución a la superficie.

En un circuito abierto, el fotovoltaje producido entre un electrodo iluminado (semiconductor) y el contraelectrodo metálico, es igual a la diferencia entre el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito. En condiciones de circuito cerrado, el nivel de Fermi en el sistema es igualado y no existe fotovoltaje entre los dos electrodos, no obstante, existe un flujo de carga neto. Los portadores minoritarios en el semiconductor son barridos hacia la superficie donde son inyectados al electrolito para efectuar una reacción redox. En los semiconductores tipo "n" los huecos minoritarios son inyectados para obtener una reacción anódica por lo que funciona como fotoánodo, pero en condiciones de oscuridad, el semiconductor actúa como cátodo. En los semiconductores tipo "p" sucede una situación similar pero contraria, en donde los electrones son barridos hacia el electrolito obteniéndose con ello una reacción catódica en la cual el semiconductor funciona como es de esperarse, como un fotocátodo.^{1,3,14,16,65}

Capítulo III

Fotocatálisis en semiconductores

Los primeros experimentos fotoelectroquímicos fueron realizados en 1839 por Becquerel cuando un electrodo de cloruro de plata estaba inmerso en una solución electrolítica y conectado a un electrodo de medida (efecto Becquerel).

Brattain y Garret iniciaron la era moderna de la fotoelectroquímica en 1954. ellos mostraron como las reacciones químicas que ocurrían en la superficie de electrodos semiconductores de Germanio, podían ser afectadas controlando algunas propiedades del electrodo así como la variación en la irradiación de la luz.

En los sistemas fotoelectroquímicos, la energía luminosa se convierte a energía eléctrica y ésta a su vez pasa a energía química "efecto becquerel"(celdas electroquímicas fovoltaicas).^{1,3,14,16}

En 1972 Fijishima y Honda descubrieron la división fotocatalítica del agua en electrodos de TiO₂. Este evento marco el inicio de una nueva era en la fotocatalisis heterogénea. En años recientes las aplicaciones a la limpieza del medio ambiente han sido una de las más activas áreas en la fotocatalisis heterogénea.

En un sistema de fotocatalisis heterogénea, las transformaciones moleculares fotoinducidas tienen lugar en la superficie del catalizador, dependiendo de en donde ocurra la excitación inicial, la fotocatalisis puede ser dividida en dos clases de procesos.

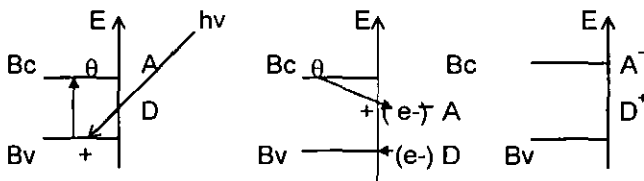
Cuando la fotoexcitación inicial tiene lugar en el sustrato catalítico (semiconductor) y el catalizador fotoexcitado transfiere luego un electrón o energía a la molécula en el estado basal, el proceso se conoce como una fotorreacción sensibilizada (*ver fig.IIIA*).

Cuando la fotoexcitación inicial ocurre en una molécula adsorbida la cual después interacciona con el sustrato catalítico en el estado fundamental, el proceso se conoce como fotorreacción catalizada (*ver fig.IIIB*).

La excitación inicial del sistema es seguida por la transferencia de electrones, y/o transferencia de energía.

Es el subsecuente proceso de desexcitación (vía transferencia de electrón o de energía) el que dirige a las reacciones químicas en el proceso de fotocatalisis heterogénea.

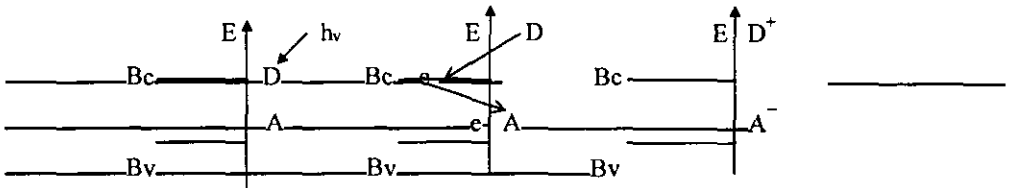
Un proceso de transferencia de electrones, es una reacción de un electrón en la cual un electrón salta desde un orbital ocupado del donador al orbital vacío de un aceptor. La excitación inicial puede tener lugar en cualquiera de las moléculas donadoras o las moléculasceptoras. El proceso de transferencia de electrón requiere el traslape entre el orbital donador ocupado y el orbital aceptor el cual puede estar vacío o semilleno.³



(Fig.IIIA.Fotorreacción sensibilizada, excitación inicial del semiconductor)^{1,3.}

donde A: es una molécula aceptora de electrones

D: es una molécula donadora de electrones



(Fig.IIIB.Fotorreacción catalizada, excitación inicial del adsorbato)^{1,3.}

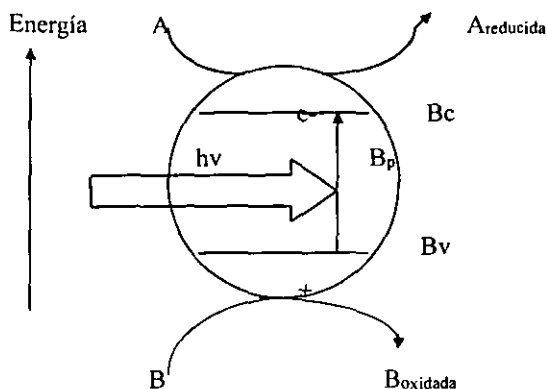
donde D: adsorbato que aporta electrones o energía al semiconductor.

A: es la molécula receptora de electrones.

En un estado excitado, una molécula semiconductor o partícula es altamente reactiva. La transferencia de electrones ocurre entre moléculas de la superficie o una que este situada entre la superficie y una molécula adsorbida. El proceso de transferencia de electrones puede ser dividido en dos categorías generales. excitación del adsorbato directamente por el fotón, o excitación del sólido por el fotón seguido por excitación del adsorbato. La transferencia de electrones ocurre directamente a partir de la molécula donadora adsorbida (adsorbato) a la molécula receptora. Cuando hay niveles de energía accesibles en el sustrato (partícula), y hay una interacción electrónica fuerte entre el sustrato y el adsorbato, el electrón transferido puede ser transmitido por el sustrato. Un electrón es transferido a partir del donador dentro de un nivel del sustrato y luego dentro del orbital aceptor de la molécula receptora.^{1,3,18}

Fotocatálisis en TiO_2

Al igual que otros semiconductores: Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, ZnO, el semiconductor TiO₂ (dióxido de titanio) posee propiedades fotocatalíticas o fotorreactivas cuando es iluminado y está en contacto con sustancias orgánicas e inorgánicas en solución, por lo que puede generar portadores de carga o pares electrón-hueco sobre la superficie de las partículas del semiconductor, dándole con ello al semiconductor propiedades catalíticas, y conduciendo a que los electrones se comporten como sitios reductores y a los huecos como sitios oxidantes,^{8,18} es decir se forman parejas redox en la superficie del material que en contacto con electrólitos orgánicos o inorgánicos, promueven reacciones químicas de degradación del compuesto químico en solución, y todo esto como se mencionó anteriormente, sobre la superficie del semiconductor.



(fig.IIIC. Generación de portadores de carga electrón-hueco, sobre la superficie de una partícula de un semiconductor que puede ser de TiO_2).^{1,3}

Para conseguir lo anterior, el semiconductor en cuestión debe de superar a la energía de banda prohibida, para el caso del TiO_2 está alrededor de $3.0eV$. También puede funcionar por ejemplo, como un fotoánodo, es decir, como un lugar donde se lleve a cabo la oxidación fotocatalítica.

En este proceso, se recubre Ti con un óxido metálico (Ti/TiO_2) en su forma cristalina de anatasa que es la forma más eficiente del TiO_2 para la fotodegradación de sustancias.^{1,3,14,16,19-20,65}

El TiO_2 como electrodo fundamental en la investigación de la fotocatalisis

Debido a la estabilidad que presentan los semiconductores de TiO_2 , durante la fotocatalisis en largos tiempos de irradiación tanto natural como artificial, así como también su amplia investigación en la aplicación de problemas de tipo ambiental,^{1,3,21-22} especialmente en el tratamiento y purificación de aguas, su útil participación en la limpieza de sustancias tales como aceites, grasas, y la destrucción de microorganismos como

bacterias, virus, etc., y además de otras propiedades, el TiO_2 , será el principal semiconductor estudiado en el presente trabajo.^{1,3,23,77}

En la cinética de la fotooxidación para llegar a CO_2 , de 22 solutos orgánicos sobre una película de dióxido de titanio (Degusa 25) iluminada con UV (radiación ultravioleta). Se encontró una independencia entre la velocidad de fotooxidación y la concentración de las especies, lo anterior obedece a la expresión simple de los coeficientes de Langmuir para cada soluto, pues los coeficientes reflejan el grado de adsorción en el TiO_2 . La velocidad límite en altas concentraciones posibilita la predicción de las velocidades fotocatalíticas en cualquier sistema basado en TiO_2 una vez que una velocidad de referencia ha sido determinada para uno de los solutos.

Algunos óxidos simples y semiconductores de sulfhído tienen bandas de energía suficientes para promover o catalizar a un amplio rango de concentraciones químicas de interés ambiental. Estos incluyen TiO_2 ($E=3.2\text{eV}$), WO_3 (2.8eV), SrTiO_3 (3.2eV), $\alpha\text{-FeO}_3$ (3.1eV), ZnO (3.2eV), y ZnS (3.6eV). Sin embargo entre estos semiconductores el TiO_2 ha probado ser el más apropiado para un amplio rango o intervalo de aplicaciones ambientales. El TiO_2 es biológica y químicamente inerte, estable con respecto a la fotocorrosión y a la corrosión química, y no es un material caro. El primer criterio para que un semiconductor fotocatalítico sea utilizado para la degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos, es de que el potencial redox del agua $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\cdot$ ($\text{OH}^\cdot = \text{OH} + \text{e}^\cdot$, ($E^\circ = -2.8\text{V}$)) cae dentro del dominio de la banda del material y provoca que sea estable sobre largos periodos de tiempo.

En general los semiconductores de metal sulfhído son inapropiados para los requerimientos de estabilidad pues estos sufren corrosión anódica, mientras que los oxipolimorfos de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\delta\text{-FeOOH}$, y $\gamma\text{-FeOOH}$) también no son semiconductores apropiados, pues aunque no son materiales caros y tienen nominalmente altas bandas de energía, sufren de igual manera la corrosión fotocatalítica.

El ZnO parece ser una alternativa viable al TiO_2 , sin embargo el ZnO es inestable respecto

a la disolución pues produce un Zn(OH)_2 (hidróxido de Zinc) en las superficies de las partículas de ZnO y esto lleva a una inactivación catalítica con el tiempo.

El TiO_2 es ampliamente usado como material de bloqueo solar, como cosmético y como constructor en tabletas de vitaminas entre otros usos.

En años recientes el TiO_2 degusa 25, ha establecido el estandar para la fotorreactividad en las aplicaciones ambientales.

Electrodos semiconductores

En la fabricación de electrodos semiconductores se utilizan diferentes técnicas tales como: prensado y sinterizado, creación de películas delgadas por medio del depósito de vapores, anodizado o deposición química de placas, técnica de recubrimiento de sol-gel, método de crecimiento lento (Smirl), métodos térmicos funcionando a 630 C° o más. Etc. ^{19,24} Cabe mencionar que de las técnicas anteriores, una de las más prácticas para ser utilizada por su sencillez y accesibilidad es la basada en la anodización o electrodeposición, donde el metal a tratar que actúa como ánodo, es sumergido en una solución a través de la cual se hace pasar una corriente eléctrica. ²⁵

Cuando se emplean recubrimientos de TiO_2 , si la capa es gruesa, la mayoría de los huecos son generados desde la parte más interna del semiconductor y difícilmente llegan a la superficie, sin embargo cuando la capa es delgada, se absorbe muy poca de la luz incidente. Lo anterior se compensa empleando una capa porosa de TiO_2 y así se asegura una absorción máxima de luz o bien, induciendo un potencial en la capa del semiconductor y aprovechando el incremento del campo eléctrico. ¹⁹ En las técnicas de recubrimiento de TiO_2 , se prefiere que el electrodo recubierto tenga la forma cristalina de anatasa, ya que ésta favorece la degradación de compuestos orgánicos más que la forma de rutilo, aunque el TiO_2 "degusa p-25", (80%anatasa, 20% rutilo), a resultado en ocasiones eficiente. ^{22,23}

Características de la anodización:

En la superficie del metal se forma una película resistente al desgaste y corrosión (a veces

tiene un carácter de aislante eléctrico). El color, dureza y espesor dependen del recubrimiento que varía con el electrolito y condiciones de trabajo.

Los electrolitos usados son capaces de desprender oxígeno en el ánodo al paso de la corriente eléctrica.

Para observar las propiedades fotocatalíticas del electrodo de Ti/TiO₂ en la interfase semiconductor-electrolito, se utilizan técnicas de caracterización de tipo cualitativo, entre las cuales encontramos a la polarografía basada en corriente alterna o de pulso diferencial, voltametría (barrido lineal o triangular), coulombimetría, electrogravimetría etc.

También son utilizadas técnicas ópticas: fotoluminiscencia (efectos de difusión de los pares electron-hueco creados por fotogeneración), electroluminiscencia, espectroscopia (infrarrojo y raman) entre otras.^{14,16}

Fotocatálisis con suspensiones de TiO₂

Como se mencionó anteriormente, los fotoelectrodos (electrodos sumergidos en una solución) pueden usarse para el tratamiento fotoelectroquímico de contaminantes acuosos de tipo residual, si por ejemplo, funcionan como fotoánodos (electrodo donde se lleva a cabo la oxidación) que actúan sobre los compuestos orgánicos oxidándolos y en ocasiones mineralizándolos completamente a CO₂ y H₂O, que son sustancias no tóxicas en el tratamiento de aguas contaminadas.⁷⁶

El mismo caso lo podemos encontrar en polvos de TiO₂, que tienden a formar suspensiones en agua o en electrolitos acuosos tanto orgánicos como inorgánicos. Si se tiene una gran cantidad determinada de partículas de TiO₂ suspendidas en una solución, entonces también se tiene una gran cantidad determinada de microelectrodos que pueden absorber la luz y así funcionar como fotoánodos, es decir, se tiene una gran cantidad de sitios oxidantes. Debido a la gran área que presentan las partículas de TiO₂ en suspensión con respecto al área que tienen los fotoelectrodos, es evidente que en la superficie de éstas

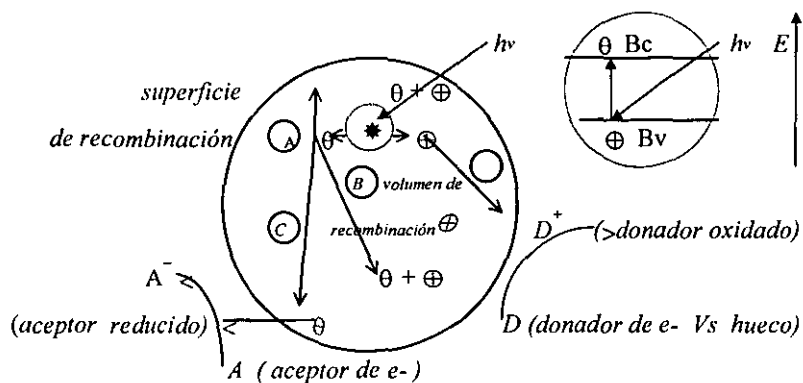
partículas, tendrá un alto poder oxidante, y esto debido a la presencia de los pares electrón-hueco formados en cada superficie.

A través de los últimos años, numerosos estudios han demostrado la eficiencia de la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos en suspensiones acuosas de TiO_2 , ya que el proceso produce una oxidación rápida y no selectiva de un gran número de compuestos para obtener CO_2 , H_2O , ácidos simples y minerales.⁷⁷ Por su potencial de aplicación las suspensiones de TiO_2 pueden ser utilizadas en la remoción de compuestos contaminantes orgánicos a partir de aguas negras y agua potable suplementaria.^{1,3-4,16-24,27,30-38,40-50,53-54,57-66,71-80}

Recombinación

Cuando en el TiO_2 se encuentra en forma de recubrimiento o suspensión, los pares electrón-hueco formados a partir de la energía luminosa, llegan a la superficie del semiconductor en donde los electrones son fijados por el oxígeno presente mientras que los huecos pueden oxidar el agua presente en la solución con la generación intermedia de radicales $\cdot\text{OH}$ (hidroxilo) ocasionando que los radicales $\cdot\text{OH}$ formados, sean absorbidos en la superficie del TiO_2 . Generalmente, los radicales $\cdot\text{OH}$ son los que están más implicados en la fotodescomposición de substratos orgánicos en la superficie de semiconductores.^{4,18,55-58,62} Además los electrones y huecos producidos, no solamente pueden emigrar a la superficie de la película o partícula y provocar reacciones redox por medio de un proceso fotocatalítico, sino que también pueden recombinarse y producir calor, por esto que la recombinación de los pares electrón hueco es un factor limitante en la fotocatalisis de cualquier electrolito, por tanto, es deseable que se de lo menos posible.

En este proceso los electrones presentes en la banda de conducción, son consumidos por sustancias en reacciones que involucran oxidantes, a la vez que los huecos se ocupan, debido a reacciones de oxidación.^{1,3-4,14,16,27,36,54}



(Fig. IV1. Representación esquemática de la fotoexcitación de compuestos orgánicos e inorgánicos en la partícula de un semiconductor, seguida de la recombinación de los pares electrón-hueco.)^{1,3}

Capítulo IV

Fotodegradación electroquímica de compuestos orgánicos e inorgánicos

Descripción general del mecanismo en la fotocatalisis heterogénea de compuestos orgánicos e inorgánicos en TiO_2 .^{1,3-4,17,23-24,30,31,36-38,45,53,54,60-62}

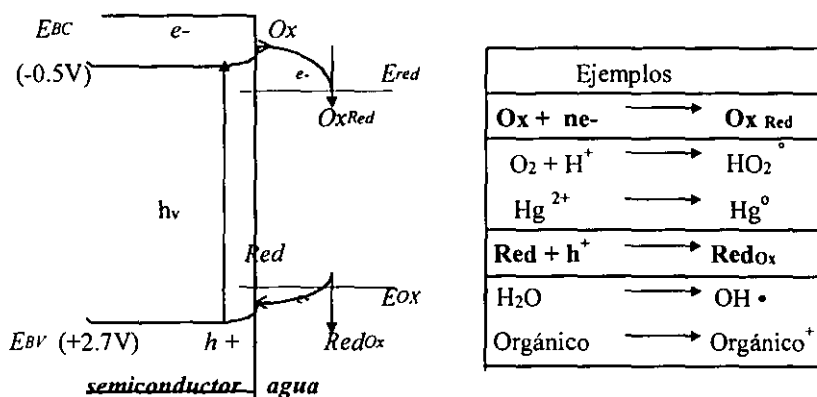


Fig. IV2. Reacciones y energías relacionadas en la fotocatalisis con semiconductores. Los valores entre paréntesis son para TiO_2 (Anatasa Vs ENH, $\text{pH} = 7$).⁵⁴

donde:

Red = especie reductora

Red_{ox} = especie reductora en forma oxidada

Ox = especie oxidante

Ox_{Red} = especie oxidante en forma reducida

COMPUESTOS ORGÁNICOS:

a) El primer paso de la fotodegradación como se mencionó anteriormente, consiste en irradiar la superficie del semiconductor con energía luminosa, para generar pares de cargas, o sitios activos:

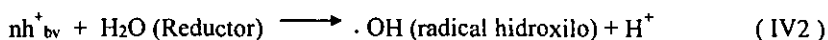


donde : $-e_{bc}$ = electrón de la banda de conducción.

h^+_{bv} = hueco de la banda de valencia.

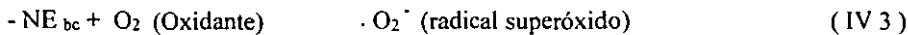
b) Oxidación del agua y/o iones OH^- (hidróxido) en soluciones ácidas o alcalinas, que se descargan en el ánodo para producir radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), en la banda de valencia del TiO_2 . Esto ocurre a un potencial estándar de (2.8V),⁵⁴ el cual disminuye con el incremento de pH con respecto al ENH (electrodo normal de hidrogeno) y mientras esto pasa, para mantener la neutralidad, en la banda de conducción ocurren las reacciones de reducción.

Cuando se forman los radicales $\cdot\text{OH}$, estos pueden escapar de la superficie del catalizador y reaccionar con una molécula adsorbida ó con una molécula libre de soluto en solución.^{1,3-4,20,23,26-27,75}



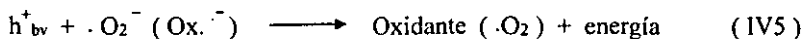
donde : $\cdot\text{OH} = \text{Red}^+$ (radical-reductor que es neutro ó está cargado positivamente)

c) En una oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos el oxígeno presente en la solución, se reduce al aceptar electrones de la banda de conducción y se convierte en superóxido a -0.56V y/o radicales perhidroxilo (-0.13V), pero, dependiendo del pH, estos radicales eventualmente forman radicales hidroxilo los cuales entran a un ciclo de oxidación.

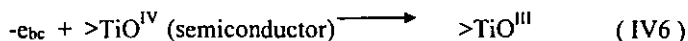


donde : $\cdot O_2^- = Ox^-$ (radical-oxidante con carga negativa)

d) Recombinación de portadores de carga, con la subsecuente liberación de energía:

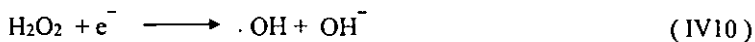
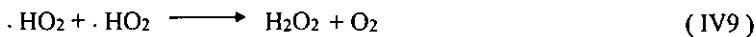


e) Reacción irreversible:

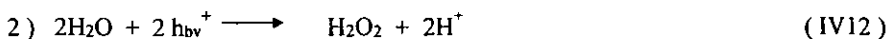


$>TiO^{IV}$ = sitio de reacción superficial con presencia de un electrón

f) También se dan reacciones secundarias, en donde se forma peróxido de hidrogeno H_2O_2 que puede contribuir también a la degradación de compuestos orgánicos, por funcionar como un aceptor directo de electrones, o directamente como fuente de radicales hidroxilo debido a la división homolítica.



Teóricamente el H₂O₂, puede ser formado por dos diferentes caminos en soluciones acuosas aireadas.



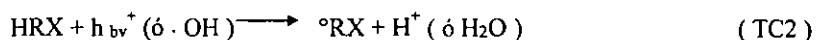
La principal formación de H₂O₂, ocurre vía reducción del oxígeno adsorbido por la banda de conducción electrónica, aunque el H₂O₂, no es detectado en ausencia de oxígeno (1,57).

A manera de ejemplo, a continuación se presentan diversos casos en donde es aplicada la fotocatalisis en suspensiones con semiconductores de TiO₂.

I) *Degradación de tetracloruro de carbono (CCl₄)*^{36,40,60-61}

Se ha investigado la fotodegradación del CCl₄ en suspensiones acuosas iluminadas de TiO₂, en presencia de una variedad de donadores orgánicos de electrones (Alcoholes, ácidos carboxílicos y derivados del benceno) y a diferentes límites de pH. En el mecanismo anterior, fueron detectadas especies intermediarias tales como el CHCl₃, C₂Cl₄, y C₂Cl₆.

La descomposición de hidrocarburos halogenados, puede ser iniciada por ambas bandas, es decir, por la banda de conducción de electrones (Bc) o la banda de valencia de huecos (Bv), cuando las reacciones de reducción son termodinámicamente favorables.



donde :

HRX : Es el hidrocarburo halogenado

HR°, °RX : Son radicales del hidrocarburo

X⁻ : Es un anión halogenuro

La velocidad de dechlorinación del CCl₄ puede ser significativamente elevada, cuando alcoholes y ácidos orgánicos son utilizados como especies donadoras de electrones, pues en condiciones normales, el potencial de reducción de TiO₂ no es lo suficientemente negativo para ser un agente reductor. Debido a que la fotooxidación en el TiO₂ a un potencial estandar (E°) de 2.7V es fuerte, y moderadamente reductora a un E° = -0.5V vs ENH, ambos, a un pH = 7. También, el pH de la suspensión de TiO₂ y la velocidad de reducción, varían si se cambia el potencial de reducción en la banda del electrón.

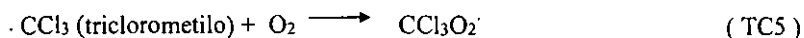
El CCl₄ puede ser degradado totalmente bajo condiciones aerovías y anaerobias, es decir, presencia o ausencia de aire respectivamente.

El mecanismo de fotodegradación incluye la transferencia de uno o dos electrones para el CCl₄.

A través del mecanismo de reducción con un electrón, el CCl₄ en solución acuosa produce los siguientes productos:



Aunque en presencia de oxígeno puede ocurrir la siguiente reacción:



por lo que compiten las reacciones (TC3) y (TC5).

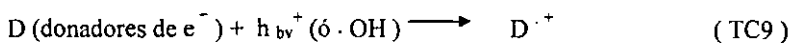
Por otro lado, estudios polarográficos y electrolíticos han mostrado que el CCl_4 es también reducido a través de un proceso de doble electrón, en el cual se forma diclorocarbono ($:\text{CCl}_2$) como producto intermediario de corta vida.



La reducción del CCl_4 por la B_c en la superficie del TiO_2 , es fuertemente dependiente de la presencia de donadores de electrones (D) los cuales, reducen la recombinación de los pares fotoexcitados electrón-hueco.

Adicionalmente se sabe que la transferencia de doble electrón al CCl_4 es termodinámicamente más favorable que la transferencia de un sólo electrón.⁶¹

Par maximizar la eficiencia de la fotorreducción, se deben de efectuar las siguientes reacciones:



donde: $\text{D}^{\cdot+}$ = radical formado del D, después de oxidarse.

Basado en las ecuaciones (TC8) y (TC9), se describe a continuación, un

mecanismo para la degradación fotorreductiva de el CCl₄ en presencia de alcoholes:^{61,63-}

64



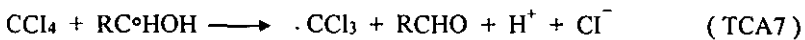
Transferencia de carga inicial :



donde: RCH₂OH es un alcohol

>TiOH, es un sitio de reacción superficial

RC^oHOH, es un radical del alcohol



También pueden existir intermediarios tales como :



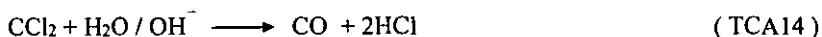


todos ellos en pequeñas concentraciones con respecto al Cl^- y al CCl_4 total.

Mineralización a bióxido de carbono (CO_2) con oxígeno:

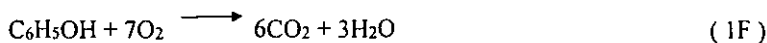


En ausencia de oxígeno:



II) Reacción fotocatalítica del fenol en TiO_2 : ^{16,22,24,40,42.}

En la degradación fotoelectro-oxidativa del fenol en presencia de suspensiones acuosas de TiO_2 , o en forma de capas delgadas, se llega a la completa mineralización de acuerdo a la siguiente reacción :



El proceso fotoelectro-oxidativo es mediado por los radicales hidroxilo:



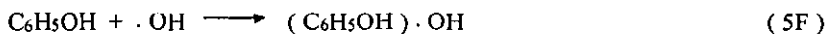
paso intermedio:



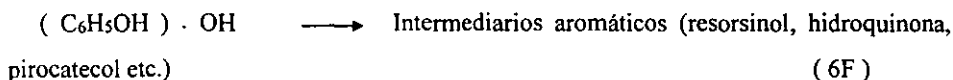
oxidación del agua:



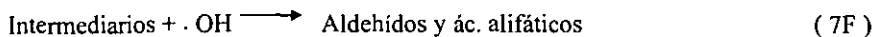
Los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) producidos, se concentran en las superficies irradiadas de las partículas de TiO_2 . Los radicales $\cdot\text{OH}$, se combinan después con las moléculas de fenol que son adsorbidas también en la superficie de TiO_2 y como el radical tiene un alto poder oxidante el fenol es oxidado y posteriormente mineralizado.



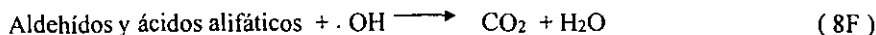
mineralización del fenol:



Los intermediarios sufren una oxidación adicional producida también por radicales hidroxilo produciendo con ello, aldehídos y ácidos alifáticos.

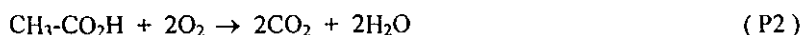


Al final los productos de la reacción (7F) continúan oxidándose con radicales $\cdot\text{OH}$, hasta convertirse en bióxido de carbono CO_2 y agua.



III) Fotooxidación del ácido propiónico hecha por oxígeno en presencia de TiO₂ y iones de cobre disueltos. ^{4,17,19,23-24,54,80}

En la fotooxidación del ác. propiónico, se encuentran intermediarios tales como el ác. acético. La conversión general consiste en dos reacciones principalmente:



donde : CH₃-CO₂H (ácido acético)

CH₃-CH₂-CO₂H (ácido propionico)

En primer lugar, el ácido acético no es resultado de la primera reacción que ocurre en solución, pero sí de la desorción de especies acetato formadas en la superficie del catalizador. En segundo lugar, es muy probable que complejos del ácido acético y de cobre (PCu⁺_{ads}, ACu⁺_{ads}) tengan un papel importante en la cinética de la reacción (P1), pues ambas especies son adsorbidas en la superficie del semiconductor que es en donde se lleva a cabo la fotooxidación del ácido propiónico.

El ion monopropionato PCu⁺ (D₁) es la especie activa, y el complejo de dipropionato P₂Cu (D₂) es un veneno. Bajo condiciones de pH natural (2.8), el dipropionato es insignificante.

Las reacciones que se llevan a cabo en la fotooxidación del ácido propiónico son:

reacción del ácido propiónico con cobre para dar el ión monopropionato:



donde : HP (ácido propiónico)

PCu⁺ (ion monopropionato)

Adsorción del monopropionato por la superficie del catalizador:



$\text{PCu}_{\text{ads}}^+$: (ion monopropionato adsorbido)

S : (superficie del catalizador)



$\text{ACu}_{\text{ads}}^+$: (especie acetato adsorbida)

Se supone que las especies de acetato formadas en la superficie del catalizador durante la reacción, reducen la fracción de superficie cubierta por las especies propionato:



ACu^+ : (complejo del ácido acético)

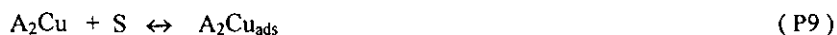


Se tiene una descomposición anaeróbica del ácido propiónico el cual produce no solo CO_2 , si no también metano (CH_4) y C_2H_6 , H_2 .

En la reacción (P1) el ácido propiónico y el oxígeno son adsorbidos en diferentes sitios de la superficie del semiconductor. Cada uno dentro de sus respectivos sitios, colecta(n) las cargas provenientes de la fotooxidación del TiO_2 para después producir los productos de reacción.

En el caso de la segunda reacción (P2), ésta se considera despreciable. Durante el periodo de la reacción (P6), es alcanzado un estado estacionario en donde es disuelto el complejo del ácido acético, pero no las especies monopropionato ($\text{Pcu}_{\text{ads}}^+$) y la especie acetato adsorbidas ($\text{ACu}_{\text{ads}}^+$). En una etapa posterior de la reacción, el estado estacionario es alcanzado

nuevamente obteniéndose con ello la formación del complejo diacetato de cobre (P8), el cual es adsorbido en la superficie (P9).



La última etapa de la reacción corresponde a un decremento en la concentración del ácido acético.

IV) Oxidación fotocatalítica en suspensiones acuosas de dióxido de titanio; influencia de los metales disueltos. ^{51,54,75,77,79,80}

La influencia del tipo, distribución de especies, potencial estándar de reducción, y concentración de varios metales de transición en las velocidades de la oxidación fotocatalítica de sustratos orgánicos, se presentan a continuación:

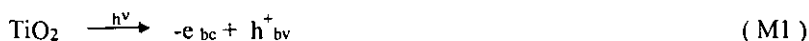
Para el caso del Tolueno:

Un incremento significativo en la velocidad de reacción fue observada en presencia de Cu(II), Fe(II), y Mn(II), todos con una concentración igual a 10^{-5} molar, a pH=3, pero con decrementos en las velocidades a más altas concentraciones y valores de pH. Sin embargo no hubo una clara correlación entre la velocidad de reacción y distribución de especies metálicas acuosas, tampoco los estados de oxidación del Cu o del Fe, alteraron los efectos en la velocidad de reacción. También el Ni(II), y el Zn(II), no tuvieron una influencia significativa en la velocidad de la oxidación orgánica.

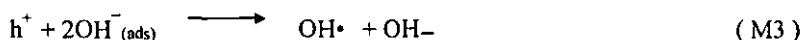
La velocidad de la reacción fotocatalítica es descrita como se mencionó anteriormente por una forma de la velocidad de Langmuir-Hinshelwood.

El primer paso en la oxidación fotocatalítica es la adsorbancia en el TiO₂ de luz UV (ultravioleta) más energética que la que tiene la banda ($\lambda < 400$ nm), resultando la transición

de electrones de la capa de valencia a la capa de conducción y la generación de huecos, los cuales subsecuentemente reaccionarán con las especies adsorbidas en reacciones de oxidación:



La más importante de estas reacciones es la oxidación del agua adsorbida o de iones hidróxido por los huecos para producir radicales hidroxilo, que se cree son las especies oxidadas más importantes en los sistemas fotocatalíticos del TiO₂.



Se observó que la adición de metales de transición disueltos, incrementó la velocidad de oxidación fotocatalítica del TiO₂ por un factor 1 y 5 sobre la velocidad de la línea base (la velocidad en ausencia de cualquier ión metálico), y varios investigadores han medido concentraciones óptimas arriba de las cuales los metales disueltos tienen un efecto reducido en la velocidad de remoción de substratos orgánicos. Este incremento en la velocidad ha sido atribuido a los electrones atrapados en la superficie del semiconductor.



donde Mⁿ⁺ representa a Cu²⁺, Fe³⁺, o Mn³⁺.

Si es operativa, la reacción (M4) previene la recombinación de los huecos-electrones y resulta en un incremento en la velocidad de formación de radicales OH• a través de las reacciones (M2) y (M3). Además los efectos reducidos de altas concentraciones de metal

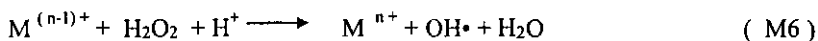
han sido atribuidos a la oxidación de metales anteriormente reducidos por radicales OH⁻, o al inverso de la reacción (M4), oxidación de metales reducidos por huecos fotogenerados, procediendo en competencia con las reacciones (M2) y (M3).



Los efectos detrimentes de las altas concentraciones del Fe(II) han sido también atribuidas a la adsorbancia de luz uv por el metal, particularmente de concentraciones de Fe(II) arriba de 5×10^{-12} M. Tal mecanismo puede ser operado con otros metales.

Se debe notar que en el orden de las reacciones (M4) y (M5), para influenciar la velocidad de oxidación total orgánica, deben ser precedidas por una adsorción significativa del metal dentro de la superficie del TiO₂. También las reacciones (M4) y (M5) solo son termodinámicamente favorables si el potencial de los metales es más positivo que el de los electrones (reacción M4) o más negativos que el de los huecos reacción (M5). Estas condiciones son satisfechas para varios metales de transición polivalentes, y de hecho, la oxidación del Mn(II) a Mn(III) (como en la reacción M5) ha sido observada en la superficie del TiO₂ a pH=1.5 y a pH=8.

También se ha propuesto que los cationes metálicos incrementan la velocidad de oxidación por participación en las reacciones que producen radicales OH[•] en una vía alternativa a las reacciones (M2) y (M3), y/o para oxidar especies orgánicas o a sus radicales intermedios.



Además de una vía de reacción que involucra la formación de un complejo ternario (metal, sustrato orgánico y el H₂O₂ ó O₂).

A pesar de las observaciones de un incremento en la velocidad de remoción orgánica

con los iones metálicos, hay desacuerdo en los mecanismos de este incremento en la velocidad, debido a: Las variaciones consideradas en las condiciones experimentales previas, así como a los análisis cuantitativos comparativos, etc. Pero para confirmar que el incremento en las velocidades de reacción observadas con la adición de iones metálicos a sistemas fotocatalíticos de TiO_2 no era función del sustrato orgánico, se realizaron varias corridas experimentales usando clorobenceno como sustrato orgánico. Los resultados mostraron que el Cu^{2+} incrementa la velocidad de remoción del clorobenceno a $\text{pH}=3$ en forma similar al tolueno.

Influencia de los iones metálicos

La velocidad inicial de remoción del tolueno como función de la concentración del ion metálico, se determinó que para el Fe^{3+} a $\text{pH}=3$, para Cu^{2+} y Ni^{2+} a $\text{pH}=7$, en donde las velocidades iniciales máximas para las concentraciones de Fe^{3+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} , ocurrieron a concentraciones aproximadamente 10^{-5}M , 10^{-6}M , y 10^{-5}M respectivamente, en todos los casos se observó un descenso en la velocidad para los metales, arriba de estas concentraciones.

Los efectos de decaimiento observados en altas concentraciones de Fe^{3+} , (posiblemente también para Cu^{2+} y Ni^{2+}) en la velocidad de oxidación del tolueno, fueron explicadas por la competencia entre los metales adsorbidos en la superficie del TiO_2 , y los radicales OH^- y/o huecos fotogenerados. Adicionalmente la precipitación de metales disueltos como hidróxidos observados a 10^{-4}M para Cu^{2+} a $\text{pH}=7$ y a 10^{-3}M para Fe^{3+} a $\text{pH}=3$, probablemente, disminuyen la velocidad de oxidación fotocatalítica al reflejar parte de la luz UV, debido a un incremento en la opacidad de la solución.

V) Azul de metileno ^{1,3, 18,21,23,77}

Las soluciones de azul de metileno están totalmente mineralizadas cuando son recirculadas sobre partículas de TiO_2 e iluminadas con luz UV cercano. La velocidad de

destrucción obedece a la cinética de primer orden con razonable precisión pero la aparente constante de velocidad de 1^{er} orden “k” desciende con el aparente incremento de la concentración inicial del soluto. Una solución de 10 μmol dm⁻³ de azul de metileno iluminado con una lampara de 20 Watts, desciende a 5 μmol dm⁻³ en 11.8 min.

La luz solar a través de un volumen de 1 m³ es capaz de destruir al azul de metileno a 6.4 veces esta velocidad. En este y otros casos, la adsorción de sustancias sobre la superficie del TiO₂, desempeña un papel clave en la oxidación fotocatalítica.

VI) Cloroformo ^{1,3,18,21,23,27,41,64,77}

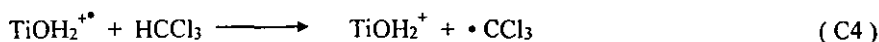
Se tiene el siguiente mecanismo para la oxidación del cloroformo (HCCl₃):
generación del par electrón-hueco, debida a una excitación producida por una longitud de onda de 380nm.



formación de radicales hidroxilo:



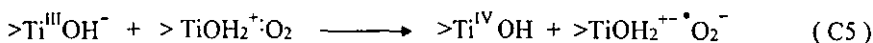
Ataque del radical hidroxilo (•OH), y/o TiOH₂^{•+} (hueco superficial) al cloroformo:



donde:

>TiOH₂^{•+} (hueco superficial rodeado por un hidrogeno del cloroformo)

formación del radical superóxido (•O₂⁻):



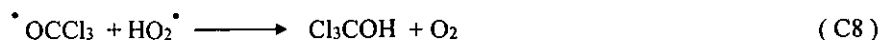
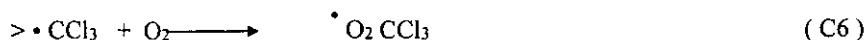
donde:

$>Ti^{III}OH^-$: Electrón atrapado en la superficie del catalizador.

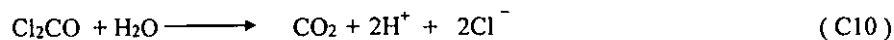
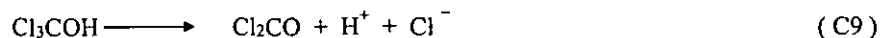
$>TiOH_2^+O_2$: oxígeno adsorbido en la superficie del catalizador.

$>Ti^{IV}OH$: superficie del catalizador hidratada

formación de intermediarios:



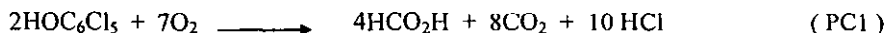
mineralización:



Se cree que aquellos mecanismos similares a los anteriores, son eficientes para una amplia variedad de hidrocarburos clorinados oxidables con átomos de hidrogeno extraibles. En el caso de hidrocarburos clorinados con hidrógenos no extraibles o con un carbono en estado, tetravalente, las reacciones pueden ser iniciadas directamente por huecos o electrones transferidos como en el caso del ácido tricloroacético o el tetracloruro de carbono respectivamente.^{87,88}

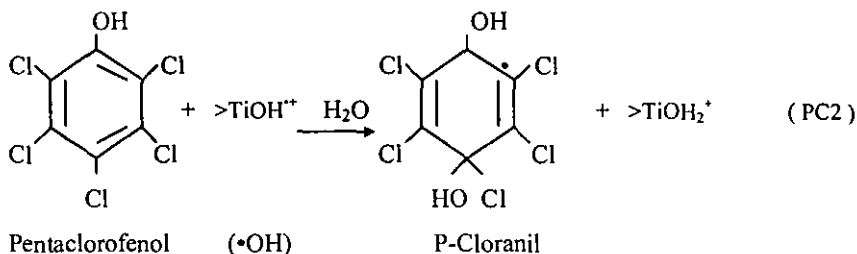
VII) Pentaclorofenol (PCF) ^{1,3,17-20,23,27,40,54}

El pentaclorofenol (C₆Cl₅OH) ha sido utilizado como pesticida y como un buen producto para la conservación de la comida. La fotooxidación del (PCF) en presencia de TiO₂ procede según la siguiente estequiometría:



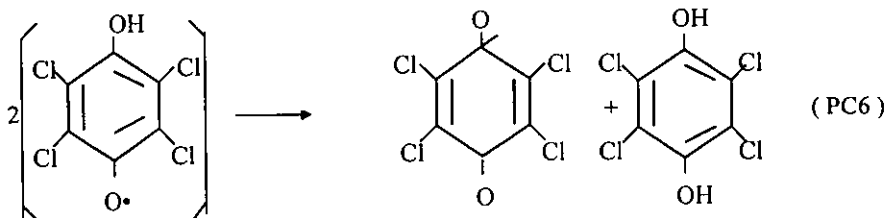
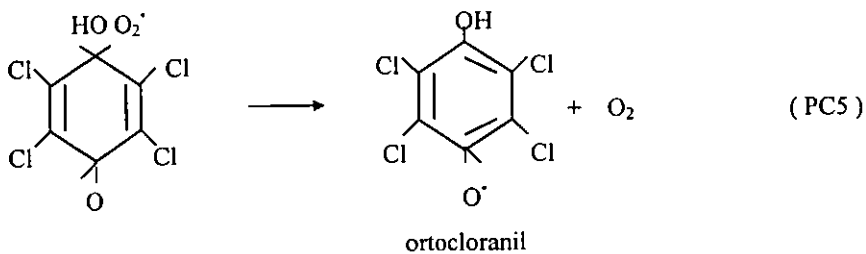
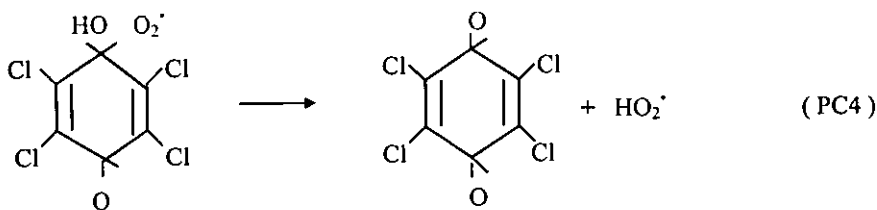
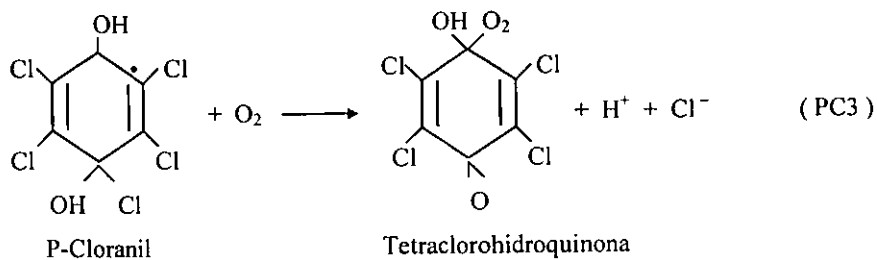
En soluciones homogéneas, la fotocatalisis del PCF produce subproductos tales como las tetraclorodioxinas en suspensiones iluminadas de TiO₂. Las dioxinas intermediarias son eficazmente destruidas, el P-cloranil, tetraclorohidroquinona, H₂O₂, y O-cloranil, son los principales intermediarios formados. El formato y acetato son los últimos productos formados en la fotooxidación.

Primeramente aparece un ataque del radical hidroxilo sobre la posición *para* del PCF, que esta rodeado de una forma del radical semiquinona, el cual hace girar desproporcionadamente al PCF, para producir P-cloranil y tetraclorohidroquinona. El paso inicial en la degradación fotocatalítica del PCF es:

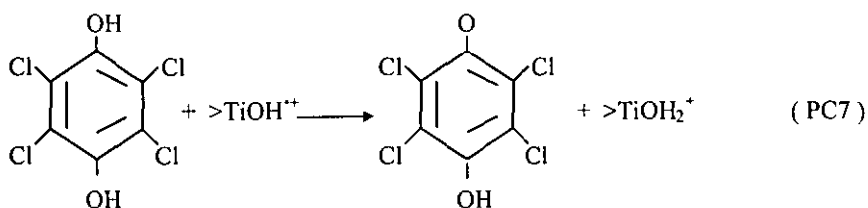


>TiOH[•] = radical hidroxilo (>OH)

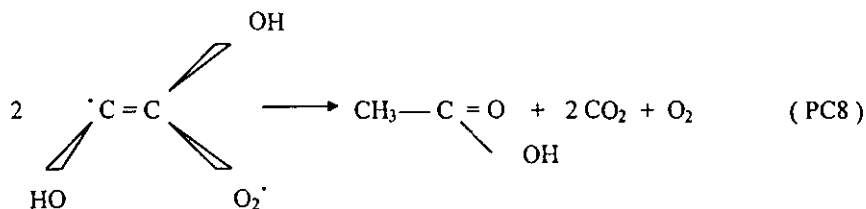
reacción del P-Cloranil con el oxígeno para dar tetraclorohidroquinona:



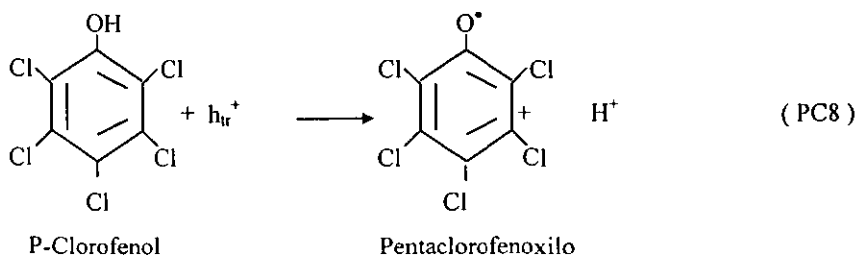
Con una alta intensidad de iluminación, los intermediarios de la reacción del PCF - $\cdot\text{OH}$, son atacados por otro radical $\cdot\text{OH}$ para producir HCO_2^- , CH_3CO_2^- , CO_2 , H^+ , y Cl^- , mediante la siguiente reacción:



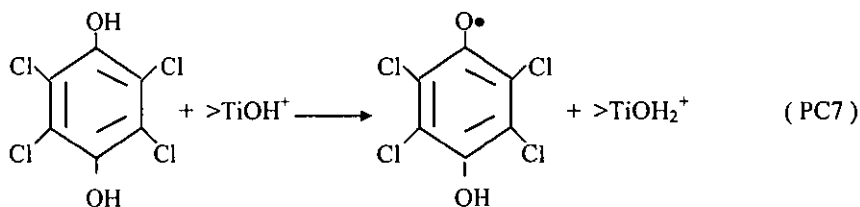
La fragmentación parece ser un proceso lento y probablemente ocurre entre átomos de carbono los cuales no tienen alrededor átomos de cloro. El ácido cloroacético no es detectado entre los productos encontrados. La formación de acetato parece involucrar la reducción del carbón central y probablemente ganancia de radicales libres intermediarios vía reacciones de desproporcionalización como los propuestos a bajo para una probable fragmentación alrededor de biradicales.



La reacción de transferencia de electrón entre huecos atrapados en la superficie destinada a la molécula PCF, es esperada para producir un radical fenoxilo:

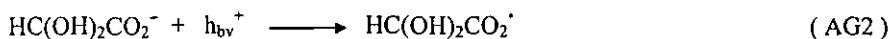
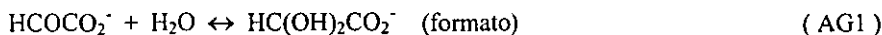


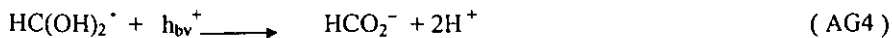
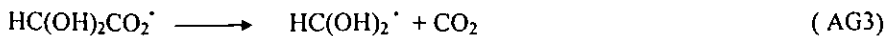
El radical pentacloro fenilo es probablemente un oxidante muy fuerte, el cual será reducido por electrones de la banda de conducción o por radicales peróxido. Resultados experimentales sugieren que los radicales $\bullet\text{OH}$ reaccionan diez veces menos rápido con tetraclorohidroquinona que con P-Cloranil.



VIII) Ácido glioxálico^{1,3,17-20,27,40,54}

El glioxilato (HCOCO_2^-) es rápidamente oxidado a formato sobre superficies iluminadas de TiO_2 sobre un amplio rango de pH. El producto intermediario formato, sirve como un efectivo donador de electrones que acompañan a la reducción de de la molécula de Oxígeno (O_2), el mecanismo propuesto es el siguiente:

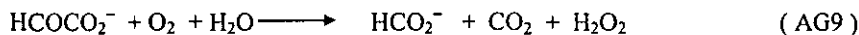




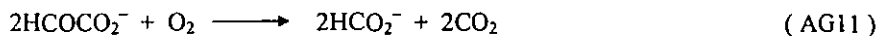
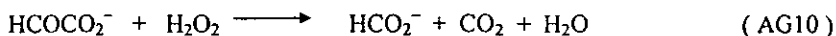
formación del radical superóxido:



La reacción neta de oxidación y reducción que ocurre sobre el TiO_2 , es la siguiente:

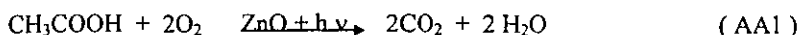


Además se sabe que el glioxilato reacciona homogéneamente con el peróxido de hidrogeno como sigue:



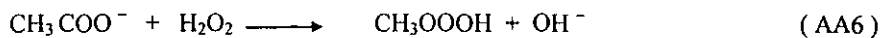
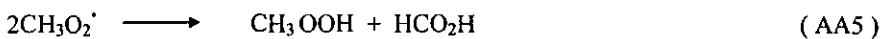
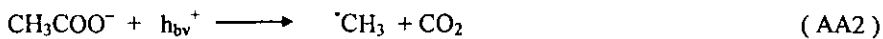
IX) *Ácido acético* ^{1,3,17-20,27,38,40,54,79}

La oxidación fotocatalítica de acetato (CH_3CO_2^-) sobre coloides de ZnO :

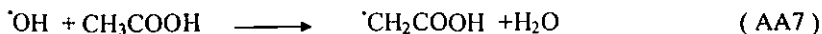


Los intermediarios determinados en la reacción fueron: HCO_2^- , CHOCO_2^- , HCHO , CH_3OOH , CH_3COOOH , y H_2O_2 , en donde el formato y glioxilato (CHOCO_2^-), sirven como efectivos donadores de electrones sobre superficies iluminadas de ZnO . La relativa reactividad de los donadores de electrones próximos a la fotooxidación esta de acuerdo al siguiente orden: $\text{CHOCO}_2^- > \text{HCO}_2^- > \text{HCHO} > \text{CH}_3\text{CO}_2^- > \text{H}_2\text{O}_2$, CH_3COOOH , CH_3OOH . En la oxidación directa del acetato sobre la superficie ligada, es decir, por los huecos de la banda de valencia (o huecos atrapados), y/o la oxidación de acetato por los radicales hidroxilo, los productos de distribución observados a bajos fotoflujos, indican que ambos caminos ocurren paralelamente.

El mecanismo involucra la reacción de un radical carbono central intermediario con los sitios superficiales de ZnO ; cuando los donadores de electrones son fuertemente adsorbidos en la superficie del semiconductor, las reacciones intermediarias superficiales parecen jugar un papel importante en el tiempo de los productos de distribución. La formación de metilhidroperóxido y ácido peroxiacético como intermediarios de reacción durante el curso de la oxidación del acetato, parece ser consistente con la siguiente reacción:

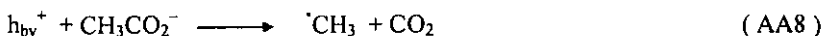


Los radicales hidroxilo $\bullet\text{OH}$ atacan principalmente a los grupos metilo (AA7):



En presencia del oxígeno, los radicales así formados reaccionan rápidamente con oxígeno molecular que va a la cabeza de la formación: CHOCO_2H , HOCH_2COOH , HO_2CH_2 , CHOCO_2^- , HCHO , y CO_2 .

La oxidación directa electroquímica del acetato, resulta en la descarboxilación con la formación de un radical metilo (AA8):

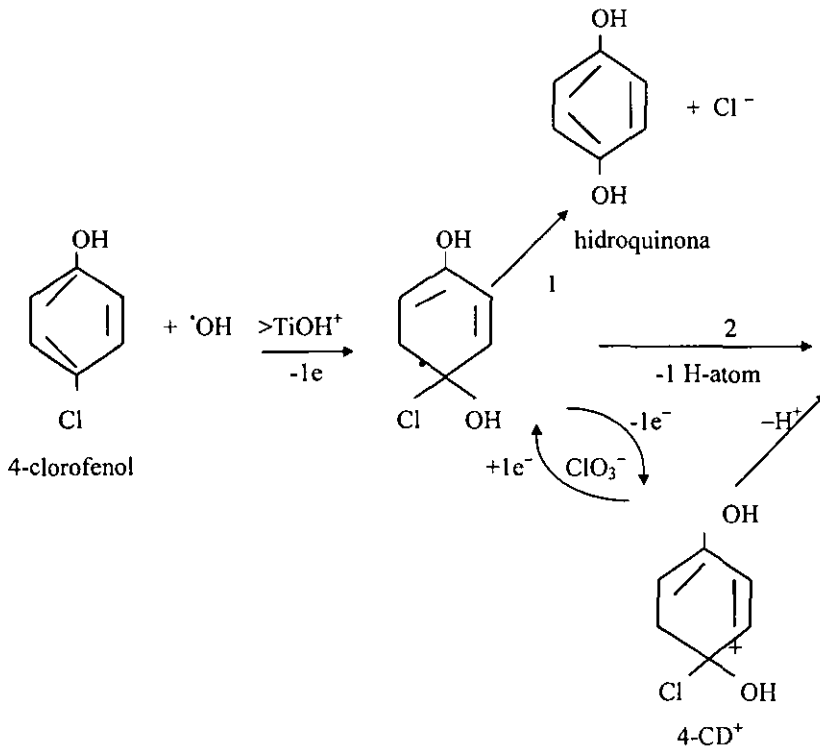


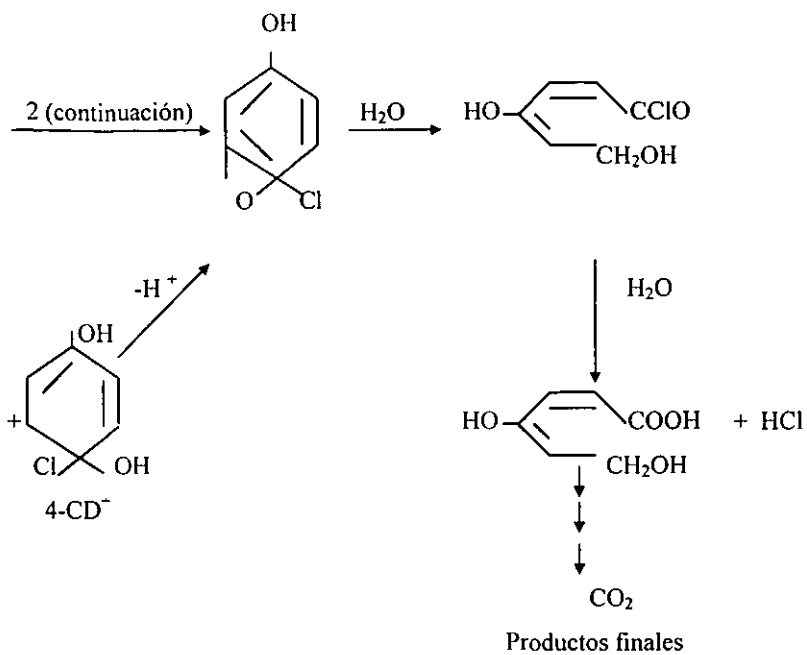
En este caso los productos de distribución hubiesen incluido: CH_3COOH , CH_3COCH_3 , HCHO , CH_3OH , HCOOH y H_2O_2 . A un pH de 10.6 los productos principales de la oxidación fotocatalítica del acetato en TiO_2 fueron el glicolato y formato. El glioxilato fue también detectado en tiempos cortos relativos de iluminación. Bajo condiciones ácidas los productos de distribución están basados solamente en formato y formaldehído. El glicolato y glioxilato son prontamente oxidados en presencia de TiO_2 bajo un intervalo de banda de iluminación. La formación del glicolato y glioxilato es tomada como evidencia para la oxidación de acetato vía radicales hidroxilo.

La importancia relativa de los radicales hidroxilo parece ser grande con incrementos en el pH. Pues desde que la esfera inerte de TiO_2 es cargada negativamente y esta a pH 6.5, la repulsión electrostática entorpecería la adsorción de moléculas de acetato y así favorecería un ataque de radicales hidroxilo de la superficie sobre el grupo metilo. Por otro lado carboxilatos cargados negativamente están atraídos hacia los grupos cargados positivamente en la superficie de las partículas del óxido del metal semiconductor. Es importante la descomposición del ác. acético, pues aunque es moderadamente tóxico por ingestión e inhalación; es un poderoso irritante para la piel y los tejidos.

X) 4-clorofenol 1,3,17-20,27,43-44,46,54,79

La fotooxidación de 4-clorofenol ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OH}$) es ampliamente descrita a través de tres vías de reacción común. Un camino lleva a un intermediario inestable que experimenta desdoblamiento para una subsecuentemente descarboxilación y declorinación. El segundo camino de la reacción resulta de intermediarios estables, incluyendo a la hidroquinona (HQ) y 4-clorocatecol (4-CC). La adición de oxidantes inorgánicos como: ClO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ClO_3^- , IO_4^- , y BrO_3^- , incrementando la velocidad de degradación de 4-clorofenol.





COMPUESTOS INORGÁNICOS:

Además de los compuestos orgánicos, existe una amplia variedad de compuestos inorgánicos que también son sensibles a las transformaciones fotoquímicas sobre la superficie de semiconductores.^{1,3,19,23,30,75,77-78,83,86-87}

Algunos ejemplos de ellos son: El amonio(NH_4^+), especies de cromo(Cr), cobre(Cu); oro(Au), especies de hierro(Fe), manganeso(Mn), mercurio(Hg), nitritos y nitratos (NO_2 , NO_3^-), nitrógeno(N), oxígeno(O), especies de platino(Pt), plata(Ag) y especies de sulfuro(s), entre otras.

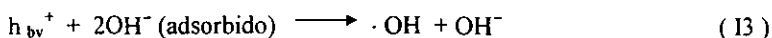
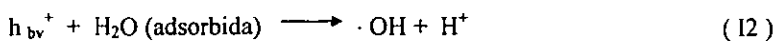
De acuerdo a la transformación oxidativa de compuestos inorgánicos en suspensiones acuosas iluminadas, los semiconductores tales como el CdS, CdSe, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y el ZnO, presentan también concentraciones significativas de peróxido de hidrogeno vía camino reductivo como en el TiO_2 .

Las reacciones para este tipo de compuestos son similares a las que se tienen en los compuestos orgánicos:

a) Generación de portadores de carga:



b) Adsorción de moléculas de agua y/o radicales hidróxido en la superficie del semiconductor, hecha por la banda de valencia junto con la correspondiente formación de radicales hidroxilo:



c) El material inorgánico, metal en este caso y presente en la solución, es reducido por la adición de un electrón y/u oxidado por un radical $\bullet\text{OH}$:



1) Degradación del nitrito a nitrato ^{1,3,19,23,26,30,48,70,75,77-78,83}

El nitrito puede formarse por la disolución de NO_2 en agua o por la reacción entre NO (monóxido de nitrógeno) y NO_2 (dióxido de nitrógeno) en la superficie de aerosoles líquidos. Una vez formado, el nitrito se oxida en nitrato por la reacción con oxidantes atmosféricos, algunos de los cuales se generan por partículas semiconductoras Mori y Susuki²⁶ mostraron en experimentos preliminares, que el nitrito puede oxidarse a nitrato en presencia de TiO_2 y ZnO .

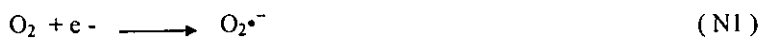
El nitrito es convertido en nitrato cuando las suspensiones acuosas de TiO_2 y/o otros semiconductores, son irradiadas con energía luminosa (40 minutos) a un pH neutral.

De los semiconductores más activos encontramos al TiO_2 . La fotooxidación aumenta con el aumento en la masa del fotocatalizador en suspensión hasta un valor límite. Cabe mencionar que ningún proceso de fotooxidación es detectado en ausencia de fotocatalizadores.

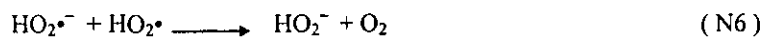
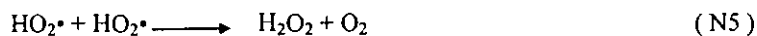
También el porcentaje de nitrito transformado aumenta con un aumento en la intensidad de la luz para 2g/dm^{-3} de suspensión de TiO_2 , lo que indica que el proceso de transferencia es limitado.

Para suspensiones de TiO_2 , ninguna molécula de H_2O_2 es detectada en la solución después de la iluminación. Probablemente los restos de agua oxigenada (H_2O_2) adsorba en la estructura del semiconductor, forman complejos trióxidos estables.

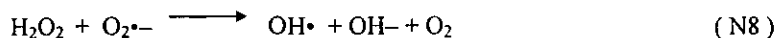
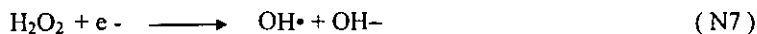
El agua oxigenada (H_2O_2) es generada por la adsorción de oxígeno en el fotogenerador dando iones superóxido en el proceso de reducción.



el cual llega a la formación del H_2O_2 por medio de las siguientes reacciones:



La reacción con e- fotogenerados y radicales superoxidados dan radicales hidroxilo (OH^{\bullet})



El H_2O_2 no es la fuente exclusiva de radicales OH^{\bullet} , también se encuentran radicales OH^- (hidróxido) y partículas de H_2O , que se oxidan para formar más radicales OH^{\bullet} .



Los radicales OH•, que son poderosos agentes oxidantes, están probablemente involucrados en la oxidación de nitritos y nitratos.



Es probable que la oxidación del nitrito por la reacción (N11) en la fase de adsorción,

Es explicada por el modelo de Langmuir-Hinshelwood, en el cual la superficie monomolecular de reacción (R) es proporcional a la superficie de equilibrio de adsorción cubierta (θ) del soluto.

$$R = \frac{dc}{dt} = K_1 \theta = \frac{K_1 kc}{(1 + kc)}$$

donde : K_1, kc , son constantes de reacción y de equilibrio de adsorción (coeficiente de langmuir) respectivamente .

c , es la concentración de nitrito y

t , es el tiempo de reacción.

La fotooxidación del nitrito es muy sensible al valor del pH de la suspensión, en donde la fotooxidación del nitrito disminuye cuando aumenta el pH.

II) Oxidación heterogénea del Manganeso (II) sobre TiO_2 ^{1,3,9,19,23,30}

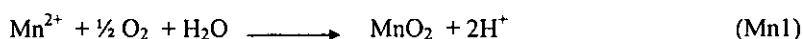
La oxidación del manganeso (II) a MnO_2 (bióxido de manganeso), es un proceso de preocupación ambiental, sobre todo en el medio acuático. A pesar de que el manganeso (II) es un elemento termodinámicamente estable en soluciones acuosas, el MnO_2 (bióxido de manganeso) puede ser encontrado de la misma forma si el pH de las soluciones es neutral-ácido. Esto ayuda a la muy lenta oxidación del manganeso II que tiene una constante de oxidación menor que 10^{-6} min^{-1} para valores de pH menores a 8.

De cualquier modo, en aguas naturales la presencia de sólidos en suspensión puede cambiar la constante de oxidación del manganeso.

La presencia de MnO_2 en suministros de agua es objeto de controles rigurosos ya que este óxido es responsable de la formación de partículas negras indeseables.

Una de las películas metálicas de óxido presentes en aguas naturales es el TiO_2 . Se ha demostrado que este óxido semiconductor, tiene la propiedad de oxidar a numerosas sustancias.

Las soluciones de manganeso(II) en presencia de TiO_2 a $pH=5.2$, que es el pH natural de la suspensión, produce una eliminación gradual del manganeso(II) en la solución. Esto puede ser explicado por la oxidación del manganeso(II) a MnO_2 insoluble de acuerdo a la siguiente reacción :



en la cual iones hidrogeno son generados. Después de 30 minutos de irradiación el porcentaje de fotooxidación del manganeso (II) es de 43% y el pH decreta en 0.4 unidades. Para los experimentos en oscuro, pero en condiciones idénticas que con iluminación, el 10% de manganeso (II) es eliminado de la solución, indicando que a cierto grado de adsorción, algunas partículas del manganeso (II) son convertidas en la superficie del TiO_2 .

El porcentaje de manganeso (II) eliminado de soluciones de manganeso ($0.2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) que contienen TiO_2 , después de 30 minutos de agitación en la obscuridad, esta dado como función del pH inicial. Este comportamiento puede explicarse considerando que para las suspensiones de TiO_2 con una buena cantidad de cationes de manganeso adsorbidos, las superficies de carga de las partículas del TiO_2 , se convierten en negativas atrayendo a los cationes de la solución.

Con iluminación, una mayor cantidad de manganeso es eliminada a distintos valores de pH

probados, inclusive se observa un decremento en el pH de la solución, así para valores de pH iniciales de 3.0 y 9.1, el pH después de 30 minutos decrece entre 0.1 y 1.5, lo cual indica que los procesos de oxidación tienen lugar.

La fotooxidación del manganeso (II) depende de la masa del semiconductor en suspensión y de la intensidad de la luz incidental.

La oxidación del Mn (II), también depende de la temperatura (25-65c°) en presencia de TiO₂ y a un pH neutral, es decir la fotooxidación del Mn (II) aumenta cuando la temperatura aumenta, esto obedece a un tipo de comportamiento de Arrhenius con una energía de activación de 8.3KJmol⁻¹.

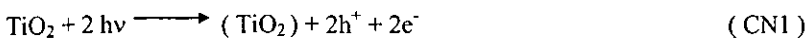
III) Oxidación fotocatalítica de cianuro a nitrato en partículas de TiO₂ ^{1,3,19,23,30,78}

La oxidación fotocatalítica del cianuro en óxido de titanio (IV) en polvo inducida por la irradiación de luz UV, verificó que el cianuro primero se oxida a cianato. Sin embargo, contrariamente a estudios anteriores, se establece que el cianato⁷⁸, es particularmente oxidado fotocatalíticamente vía nitrito a todas las formas de nitrato. Como el nitrato es un contaminante significativamente menos peligroso que el cianuro, la oxidación fotocatalítica completa de cianuro a nitrato puede ser un método viable para la descontaminación de aguas por cianuro.

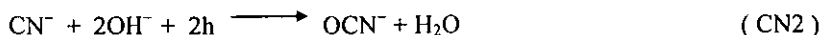
El cianuro es ampliamente usado en la minería, electroplatinado y otras industrias, y su detoxificación segura ofrece frecuentemente problemas significativos.

El uso de energía solar para el tratamiento eficaz de desechos que contienen varias especies de ciano es uno de los usos potenciales, por lo anterior no es sorprendente que las reacciones de fotooxidación del cianuro han recibido una enorme atención. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

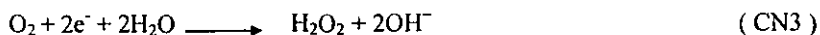
formación de pares electrón-hueco



ion cianuro oxidado a cianato



formación de peróxido de hidrogeno

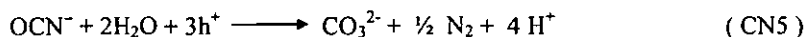


obtención de especies hidróxido



donde OCN^- : ion cianato

Teniendo en mente que aproximadamente todos los materiales orgánicos en suspensión acuosa con TiO_2 (IV) pueden ser oxidados a CO_2 . También otros estudios demostraron que el CN^- puede ser fotocatalíticamente convertido a CO_3^{2-} . Este proceso supone que el N(III) en el OCN^- se oxida a N (0) en N_2 :



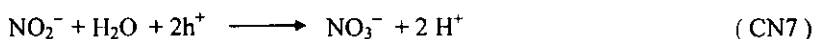
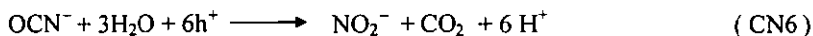
Se ha establecido recientemente que el NO_2^- es relativamente rápido de oxidar fotocatalíticamente a NO_3^- . Así, aunque la concentración del ion nitrito nunca excedió de 1.7%mol durante la irradiación, los datos de cromatografía iónica indicaron que es un intermediario en la oxidación del cianuro vía cianato a nitrato, también se encontró que al mostrar un rápido descenso en el pH, se apunta a la razón obvia de que algunos de los cianuros pueden perderse de la solución como HCN. En este y otros experimentos realizados se observó que cuando el CO_2 no está presente en la solución, el ion cianuro es oxidado más rápidamente y la concentración del cianato alcanza un estado estacionario después de unos minutos (20min. aprox.). Un experimento de control realizado bajo las mismas condiciones experimentales, pero con ausencia de un fotocatalizador, indicó que

después de 2hrs. de irradiación, menos del 0.5%mol de OCN^- fue oxidado a NO_3^- .

La reacción (CN5) es una combinación de dos procesos, uno involucra la hidrólisis del carbón en el OCN^- a CO_3^{2-} y el otro es la oxidación del N(III) en el cianato a N(0) en el nitrógeno molecular. Concentraciones más altas de carbonato causadas por la presencia de CO_2 en el gas podrían desacelerar el proceso de hidrólisis y así causar un descenso en la velocidad total de oxidación del CN^- .

La oxidación fotocatalítica del CN^- en presencia del TiO_2 sigue una cinética de primer orden con respecto a la pérdida de CN^- . El pH en este caso se mantuvo constante con una concentración de CN^- (1mM) y TiO_2 (0.1mM) respectivamente, pero al cambiar el pH inicial en un intervalo de 10.5 a 14, se estableció que un descenso en el pH incrementa la velocidad de reacción fotocatalítica del CN^- . La razón es que un incremento en la carga negativa superficial de las partículas del TiO_2 como resultado de la adsorción de OH^- hace que los iones de CN^- se aproximen difícilmente a la superficie del semiconductor.

En la representación esquemática de la oxidación fotocatalítica del CN^- , también deben ser incluidas las siguientes reacciones:



La reacción (CN6), la cual necesita transferencia de 6 huecos resume 2 o mas pasos primarios consecutivos, es posible que el N_2 se forme en la superficie del semiconductor, aunque posteriormente es oxidado muy rápidamente a sus estados de oxidación más altos.

IV) Efecto del 2-propanol en la superficie para la reducción fotocatalítica de plata y/o iones nitrato en suspensiones ácidas de TiO_2 ^{1,3,19,23,30,34,56,73}

El mecanismo de reacción fotocatalítica hecha por partículas suspendidas de TiO_2 en soluciones acuosas es la siguiente:

formación del par electrón-hueco:



seguida por las reacciones superficiales de estas especies activas con sustratos para reducir y oxidar respectivamente. Los átomos intermediarios de hidrogeno y radicales hidroxilo, son presumiblemente adsorbidos y depositados en la superficie del semiconductor



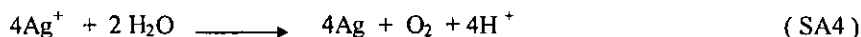
El primer paso en la cinética global de estas reacciones fotocatalíticas, depende esencialmente en la separación de los pares electrón-hueco. La prevención de la recombinación de los pares es indispensable para mejorar la eficiencia. En la célula fotoelectroquímica (la cual consiste en la irradiación del semiconductor), frente a los electrodos inmersos en soluciones acuosas de electrolitos, la eficiente separación de cargas es atribuible al espacio de cargas de las capas formadas en el semiconductor dopado, que esta en contacto con un electrolito en solución. El hecho es que una alta eficiencia del quantum puede ser completamente obtenida en cada una de las celdas fotoelectroquímicas. A pesar de que la producción depende de la profundidad de los espacios de carga, de la densidad de impurezas, éstas son propuestas para estar en un rango de 0.1-1000 μm para el TiO_2 . En el particular sistema, el efecto de un espacio de carga, (producido en la separación

de cargas fotogeneradas) parece ser mínimo, porque el tamaño de cada partícula es tan minúscula como el espacio de carga producida. Por lo tanto aquellas reacciones químicas que provienen de la recombinación podrían ser determinantes en la estimulación de la reacción fotocatalítica de las partículas del semiconductor. Existe una dependencia con el pH de la actividad fotocatalítica del TiO₂ suspendido en soluciones acuosas de nitrato de plata. El asenso de los iones de plata (Ag⁺) adsorbidos sobre la superficie del TiO₂, determinan predominantemente la velocidad de reacción. La dependencia de la reacción con el pH fue interpretada en términos de la adsorción de iones Ag⁺ con el pH. Toda la velocidad de reacción por este medio depende solamente de los electrones fotogenerados en el paso químico, con independencia de la reacción de los huecos para producir oxígeno molecular (O₂). Este trabajo describe la reacción fotocatalítica del TiO₂ suspendido en soluciones acuosas acidificadas de sales de plata en presencia de 2-propanol. En contraste con el sistema previo, la velocidad depende principalmente del paso químico con la fotogeneración de huecos.

Adicionalmente el anion nitrato puede ser reducido a amoniaco (NH₃) por los electrones con la ayuda del 2-propanol adsorbido en la superficie por los huecos depuradores.

Características de la reacción fotocatalítica de las sales de plata en soluciones ácidas.

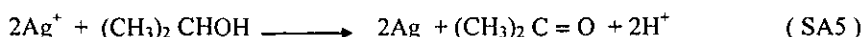
La reacción predominante que ocurre en soluciones de sales de plata y con presencia de TiO₂ suspendido: Se lleva a cabo la deposición del metal Ag sobre el TiO₂ acompañado de la liberación de O₂ en fase gaseosa.



La velocidad de reacción a un tiempo dado de irradiación fue casi proporcional a la cantidad de Ag⁺ adsorbida en la superficie del TiO₂. El pH de la mezcla de reacción decrece de acuerdo a la reacción (SA4), por lo tanto la cantidad adsorbida del Ag⁺ decrece. Esto conduce a la desactivación de Ti₂ en el transcurso de la fotoirradiación. Hacer una

adición de una solución alcalina, activa la evolución del O₂, la fotorreacción es enfriada por el efecto del pH, pero no por el efecto de la plata (Ag). La adición de 2-propanol a la mezcla de reacción desactivada, lleva a la deposición de la acetona formada, simultáneamente con la del metal Ag sobre el TiO₂, pero no de O₂.

La fotocatalisis con TiO₂, fue indicada por el hecho de que algunas reacciones de nitrato de plata y 2-propanol. pueden estar en soluciones acuosas preacidificadas Pero se tiene una insignificante cantidad de Ag y acetona por fotoirradiación en ausencia de TiO₂. La Ag y acetona depositadas satisfacen la siguiente reacción estequiométrica:



De este modo, la deposición de plata es vinculada con la formación de acetona tal como ocurre a una suspensión acidificada. La desactivación de la suspensión del TiO₂ mas halla del 2-propanol es atribuida a la desaparición del Ag⁺ adsorbida. Se ha confirmado que la adición del 2-propanol tiene un efecto despreciable en la adsorción de la Ag⁺. La cantidad adsorbida de Ag⁺ fue casi cero precisamente en presencia de 2-propanol bajo condiciones ácidas (pH=2). Consecuentemente bajo tales condiciones, la velocidad de reacción puede ser determinada por el paso de oxidación para producir acetona del 2-propanol.

V) Fotodegradación oxidativa del mercurocromo en TiO₂ : Un ejemplo de un componente organomercurico. ^{1,3,19,23,30,86}

La radiación del mercurocromo en un medio acuoso conteniendo TiO₂ provoca la completa mineralización de este componente con la deposición del mercurio metálico en TiO₂. Este es sugerido para la descontaminar fotocatalíticamente el agua y puede primeramente remover compuestos altamente tóxicos organomercuricos. Las suspensiones acuosas oxigenadas de partículas semiconductoras (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃) presentan una

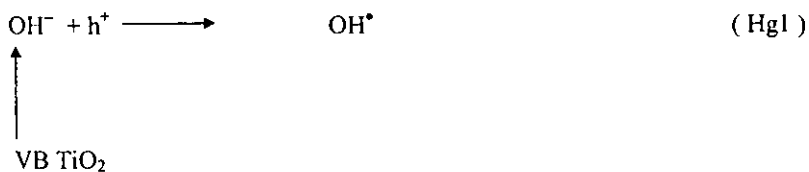
mineralización oxidativa de solutos orgánicos. Un gran número de contaminantes potenciales (fenoles,organo-cloro y organo-fosforos) del agua, llegan a una mineralización completa (CO_2^- , N_2 , Cl^- , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} etc.). En este proceso como el catalizador es inerte puede ser separado físicamente. La descontaminación fotocatalítica del agua tiene una potencial de aplicación. Los metales pesados (Hg, Pb, Cd) constituyen otro tipo de contaminantes de agua. Estos pueden presentarse en formas orgánicas e inorgánicas. Las formas inorgánicas de metales pesados (las especies iónicas) pueden ser removidas de la solución por métodos fotocatalíticos en presencia de oxígeno. Los electrones que son fotogenerados en el catalizador, son aceptados por el oxígeno para producir el O_2^- , el cual se combina enseguida con los huecos fotogenerados o con radicales libres sobre la superficie del catalizador. En ausencia del oxígeno, los electrones pueden ser aceptados por los metales pesados (cationes) y resultando con ello en una deposición del metal en la superficie del catalizador. Un agente sacrificante es aquel que consume huecos enormemente aumentando la deposición del metal. La situación con respecto a las formas orgánicas de los metales pesados es diferente. En este caso la oxidación de los compuestos orgánicos puede resultar en la deposición del metal sobre la superficie del catalizador. La degradación fotocatalítica oxidativa del tinte mercurocromo (merbromin) esta basada en que es completamente mineralizado el tinte con la deposición del mercurio metálico (Hg) en TiO_2 .

Los compuestos de mercurio son extremadamente peligrosos y se sabe contaminan el agua. Este trabajo sugiere, que los métodos fotocatalíticos pueden ser adoptados para remover mercurio orgánico del agua pues esta forma resulta la más virulenta.

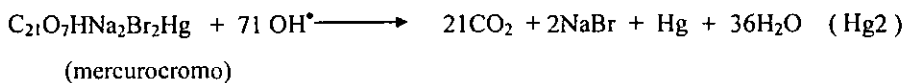
Las reacciones de los electrones y huecos fotogenerados llevando a cabo la fotodegradación, pueden ser explicadas de la siguiente manera:

Los huecos con los iones OH^- (hidróxido), forman radicales libres que son acumulados y adsorbidos sobre las superficies de las partículas del catalizador y subsecuentemente, los radicales libres hidroxilo (OH^*), oxidan al mercurocromo:

Obtención de los radicales hidroxilo:



Oxidación del mercurocromo:



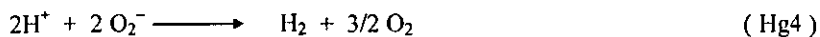
donde:

OH* = Bromuro de sodio

Los electrones de la banda de conducción reaccionan con O₂ para producir O₂⁻



y el ciclo de transferencia de carga es completado por los iones H⁺ aceptando electrones para formar O₂:



Es probable que estas reacciones involucren varios pasos intermedios y productos. En la degradación fotocatalítica oxidativa sensibilizada del mercurocromo en TiO₂, el mercurio metálico es depositado sobre el TiO₂. La situación con respecto al ión mercurio es diferente.

Los iones mercurio (Hg²⁺, Hg⁺) no son fotoreducidos y depositados como metales

sobre el TiO_2 en soluciones oxigenadas. En ausencia del oxígeno existe una deposición parcial, y posiblemente una completa deposición solamente en presencia de un agente reductor. En las formas iónicas de Hg^{2+} de complejos organometálicos y con presencia de ácido cítrico, el mercurio metálico es fotodepositado en TiO_2 en soluciones oxigenadas de Hg^{2+} .

Conclusiones :

- Al irradiar la superficie de un semiconductor como el bióxido de titanio (TiO_2) con energía luminosa en soluciones ácidas o alcalinas, la generación de sitios activos (electrón-hueco), es el primer paso para el inicio de la fotodegradación de compuestos.
- Las suspensiones de bióxido de titanio (TiO_2) burbujeadas con oxígeno (O_2), promueven la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) que son fundamentales en la fotodegradación de compuestos.
- El radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) formado en la superficie del semiconductor, se considera que es un mediador importante en el proceso fotoelectro-oxidativo, pues éste tiene un alto poder oxidante.
- El peróxido de hidrogeno (H_2O_2) formado en reacciones secundarias, puede contribuir a la degradación de compuestos orgánicos, por funcionar como un aceptor directo de electrones o directamente como fuente de radicales ($\bullet\text{OH}$).
- Para las suspensiones de TiO_2 , ninguna molécula de H_2O_2 es detectada en solución después de la iluminación. Probablemente porque los restos de H_2O_2 adsorbida en la superficie del semiconductor, forman complejos trióxidos estables.
- La forma de anatasa del semiconductor de bióxido de titanio (TiO_2), es la más favorable para conseguir la fotodegradación de los compuestos orgánicos.
- La velocidad de descomposición o degradación de compuestos orgánicos, se ve influenciada por el número y la posición que tienen los halógenos unidos al compuesto a tratar.
- La descomposición de compuestos halogenados puede ser iniciada tanto por la banda de valencia (Bv), como por la banda de conducción (Bc) del semiconductor.
- La velocidad de dechlorinación de compuestos halogenados, puede ser significativamente elevada, cuando alcoholes y ácidos orgánicos son utilizados como especies donadoras de electrones.

- En general, los productos de resultantes en la fotodegradación de compuestos orgánicos sobre TiO_2 , pueden ser totalmente mineralizados a bióxido de carbono (CO_2), y agua (H_2O). Lo anterior puede llevarse a cabo tanto en fotoelectrodos como en suspensiones del semiconductor elegido.
- La fotocatalisis con suspensiones de TiO_2 , es más eficiente que la fotocatalisis que se lleva a cabo con fotoelectrodos del mismo semiconductor, pues la fotocatalisis con suspensiones, produce una oxidación rápida y no selectiva de un gran número de compuestos para obtener CO_2 , H_2O , ácidos simples y minerales.
- Debido a las propiedades fisicoquímicas que presenta el TiO_2 , éstas influyen y determinan los diferentes métodos de preparación de polvos y fotoelectrodos, que finalmente, son las superficies en donde se lleva a cabo la fotorreactividad.
- La velocidad de mineralización en mezclas, está en función o depende de factores como son: una mayor área o superficie de oxidación, y de mayores concentraciones del semiconductor TiO_2 .
- Las transformaciones oxidativas y reductivas de compuestos inorgánicos, presentan concentraciones significativas de peróxido de hidrogeno (H_2O_2).
- La prevención en la recombinación (factor limitante en la fotocatalisis de cualquier electrolito) de los sitios activos (electrón-hueco), es indispensable para mejorar la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas, y esta prevención, depende esencialmente de la separación entre los pares electrón-hueco de la superficie.
- La presencia de donadores de electrones, reducen la recombinación de los pares fotoexcitados electrón-hueco.
- La presencia de oxígeno en las suspensiones con TiO_2 , es un factor importante, que hace posible que se pueda evitar la recombinación de pares electrón-hueco.
- En la fotodegradación de compuestos orgánicos e inorgánicos, podemos encontrar factores que influyen tales como la cinética, aspectos mecánicos, factores operativos, y la presencia del TiO_2 en sus diferentes formas cristalinas de anatasa, rutilo etc.

- Dentro de los factores operativos, podemos encontrar aquellos que pueden ser manejados como lo son el pH, la presión parcial del oxígeno, la concentración del compuesto en el TiO_2 , así como también la presencia de iones foráneos en las suspensiones.
- La fotooxidación de compuestos, aumenta con un incremento en la masa del fotocatalizador en suspensión hasta alcanzar un valor límite.
- Un aumento en la intensidad luminosa, así como también incrementos en el tiempo de irradiación, promueven que la fotodegradación de compuestos sea mejorada.
- Por su potencial de aplicación las suspensiones de TiO_2 pueden ser utilizadas en la remoción de compuestos contaminantes orgánicos e inorgánicos a partir de aguas negras, residuos industriales, y agua potable suplementaria. por lo que es una buena alternativa para tratamiento y/o la eventual destrucción de compuestos orgánicos e inorgánicos potencialmente tóxicos.
- Como se sabe, todo proceso físico-químico no alcanza el 100% de eficiencia, por lo tanto no puede lograrse que los tratamientos químicos y físicos operen con una eficiencia del 100%. Debido a lo anterior, y considerando que el tratamiento de fotodegradación puede llegar a ser una buena alternativa en el manejo de compuestos orgánicos e inorgánicos, se podría aumentar la eficiencia en la remoción y una posterior destrucción de residuos contaminantes, si se combinará este tratamiento con otros tales como la precipitación, neutralización, etc..

BIBLIOGRAFÍA

- 1) R. Hoffmann Michael. T. Martin Scot, Wonyong Choi, and W. Bahnemann Detlef. **Enviromental Applications of Semiconductor Photocatalysis.** *Chem. Rev.*, **95**, 69-96, (1995).
- 2) Turk Amos, Turk Jonathan, T. Wittes Janet. **Ecología Contaminación y medio Ambiente.** *Nueva Editorial Interamericana, S.A. de C.V. México* (1996).
- 3) L. Linsebigler Amy, Guangquan Lu, and T. Yates John, Jr. **Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results.** *Chem. Rev.* **95**, 735-758. (1995).
- 4) S. Turchi Craig and F. Ollis David. **Photocatalytic Degradation Organic Water Contaminants: Mechanism involving Hydroxyl Radical Attack.** *J. of Catal.* **122**, 178 -192 (1990).
- 5) León López Enrique. **Principios fundamentales de los semiconductores.** *Publicaciones internacionales, colección Ciencia y Tecnología; Esime; I.P.N. México* (1971).
- 6) Bemsy, George. **Semiconductores.** *Organización de estados americanos* (1978).
- 7) W. Castellan Gilbert. **Fisicoquímica.** *Addison-Wesley Iberoamericana, 2da. Ed. S.A. México* (1987).
- 8) Zherebzob. **Fundamentos de electrónica.** *I.P. 1 Ed. Mir, Moscu* (1976).
- 9) Lozano A. and Garcia J., X: Domenech and Casado J.. **Heterogeneous photocatalytic oxidationof manganese II) over TiO₂.** *J.Photochem. Photobiol.A: Chem.* **69**, 237-240 (1992).
- 10) K.V. Shalimova. **Física de semiconductores.** *Ed.Mir URRS* (1975).
- 11) V. Myamlin, y Pleskov. **Electrchemistry of semiconductors.** *Plenum Press, N.Y.* 1967.
- 12) F.J. Hide, **Semiconductores.** *Ed. Urmo, España* (1971).

- 13) A., West, **Solid State Chemistry and its applications**. *John Wiley and Sons*.(1984).
- 14) Ramos Mejía Aurora de los Angeles. **El Yb₂O₃ como electrodo en celdas fotoelectroquímicas**. *Tesis de Maestría: U.N.A.M., México* (1993).
- 15) Gatos, H., Wiley John and Sons. **The Surface of Metals and Semiconductors Electrodes USA** (1960).
- 16) Castañeda Manuel. **Fotoelectrooxidación de fenol**. *Tesis de licenciatura; U.N.A.M. México* (1999).
- 17) Pelizzetti, E., Minero, C. **Mechanism of the Photo-oxidative Degradation of Organics Pollutants Over TiO₂ Particles**. *Electrochimica Acta*. **38**, 47-55 (1993).
- 18) C., Bahnemann Kormann ,W. Hoffmann D., MR.. **Photolysis of Chloroform and Other Organic Molecules in Aqueous TiO₂**. *Environ Sci. And Technology* . **25**, 494-500 (1991).
- 19) Butterfield, Y. M. Christensen, P.A., Et. Al. **Applied Studies on Immobilized Titanium Dioxide Films As Catalysis for the Photochemical Detoxification of Water**. *J. of Applied Electrochemistry*. **27**, 385-395 (1997).
- 20) Christos, Cominellis. **Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutants for wastewater Treatment**. *Electrochimica Acta*. **39**, 1857-1862 (1994).
- 21) Nogueira, Raquel, F.P., and Wilsin F. Jardim,. **Fotodegradation of methylene blue, using using solar light an semiconductor (TiO₂)**. *J. Chem. Educ.* No10, **70**, 861-862 (1993).
- 22) Sclafani, A., Palmisano, L., Shiavello, M.. **Influence of the Preparation of the TiO₂ on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion**. *J. of Phys. Chem.* **94**, 829-832 (1990).
- 23) Ibañez, Rajeshwar, K., J.G. **Electrochemical Aspects of Photocatalysis: Application to Detoxification and Desinfection Scenarios**. *J. of Chem. Educ.* (11),**72**, 1044-1049 (1995).

- 24) Pelizzetti, E., Minero, C. **Photocatalytic Activity and selectivity of Titania Colloids and Particles Prepared by the Sol-Gel Technique: Photooxidation of fenol and Atrazine.** *Langmuir* 9, 2995-3001 (1993).
- 25) Carrera Sánchez Leticia. **Anodización de Titanio.** *Tesis de Licenciatura; U.N.A.M. México* (1996).
- 26) Milis Ali and Domenech Xavier. **Photoassisted oxidation of nitrite to nitrate over different semiconducting oxides.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 72, 55-59 (1993).
- 27) Sabin Frank, Turk Thomas and Vogler Arnd. **Photooxidation of organic compounds in the presence of titanium dioxide: determination of the efficiency.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 63, 99-106 (1992).
- 28) C. Kennedy III James and K. Datye Abhaya. **Photothermal heterogeneous Oxidation of Ethanol over Pt/TiO₂.** *Journal of catalysis* 179, 375-389 (1998).
- 29) G. Heller Harry and R: Langan John. **Photocromic Heterocyclic Fulgides. The use of (E)-((2,5-Dimethyl-3furylethylidene)(isopropylidene) succinic Anhydride as a Simple Convenient Chemical Actinometer.** *J. Chem.Soc. Perkin Trans. 2*, 341 (1981).
- 30) P. Hong Andrew, W. Bahnemann Detlef, and R. Hoffmann Michael. **Cobalt (II) Tetrasulfophthalocyanine on Titanium Dioxide. 2.Cinetics and mechanisms of the photocatalytic oxidation of aqueous Sulfur Dioxide.** *J. Phys. Chem.* 91, 6245-6251 (1987).
- 31) Muneer M. and S. V. B. Manilal and Haridas A.. **Photocatalytic of waste-water pollutants: titanium dioxide-mediated oxidation of methyl vinyl ketone.** *J.P.P. A: Chem.*, 63 107-114 (1992).
- 32) Parmaliana Adolfo and Arena Francesco. **Workin Mechanism of Oxide Catalysis in the Partial Oxidation of Metane to Formaldehyde.** *J. of catalysis* 167, 57-65 (1997).

- 33) S. Muggli Darrin and L. Falconer John. **UV-Enhanced Exchange of O₂ With H₂O Adsorbed on TiO₂.** *J. of Catalysis.* **181**, 155-159 (1999).
- 34) E. Rekoske James and Barteau Mark. **Kinetics and Selective of 2-propanol Conversión on Oxidized Anatase Tio2.** *J. of catalysis.* **165**, 57-72 (1997).
- 35) Takeda Norihico, Iwata Naoko, Torimoto Tsukasa, and Yoneyama Hiroshi. **Influence of Carbón Black as an Adsorbent Used in Tio2 Photocatalyst Films On Photodegradation Behaviors of Propyzamide.** *J. of catalysis.* **177**, 240-246 (1998).
- 36) Mao Yun, Schoneich Christian, and Dieter Asmus Klaus. **Identificaci3n of organic Acids and Other Intermediates in Oxidative Degradation of Chlorinated Ethanes on Tio2 Surfaces en Route to Mineralization. A Combined Photocatalytic and Radiation Chemical Study.** *J. Phys. Chem.* **95** 10080-10089 (1991).
- 37) W. Bahnemann Detlef, Monig Jorg and Chapman Rita. **Efficient fotocatalysis of the Irreversible One –Electr3n and Two-Electron reduction de halotane on platinized colloidal Titanium Dioxide in aqueous suspention.** *J. Phys. Chem.* **91**, 3782-3788 (1987).
- 38) Cheseddine and Boehm H.P.. **A study of the Primary step in the photochemical degradation of acetic acid and chloroacetic acids on a TiO₂ Photocatalyst.** *J. of Molecular Catalysis.* **60**, 295-311 (1990).
- 39) Boccuzzi F. A: M. Gargamo Chiorino and Ravasio, **Preparation, Characterization, and activity of Cu/TiO₂ Catalys.** *J. of Cat.* **165**, 140-149 (1997) .
- 40) Ken-Ichi Okamoto , Tamamoto, Yasunori, Et. al. **Heterogeneous Photocatalytic Descomposition of Phenol Over TiO₂ Powder.** *Bull. Chem. Soc. of Jpn.* **58** 2015-2022 (1985).
- 41) Lorette Pruden Ann and F. Ollis David. **Degradation of Chloroform by Photo assisted Heterogeneous Catalysis in dilute Aqueous suspentions of titanium dioxide.** *Environ. Sci. Tecnol.* **17**, 628-631 (1983).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 42) G., Grabner, G., Li, Et. al. **Pulsed Laser-Induced Oxidation of phenol in Acid Aqueous TiO₂**. *Journal Chem. Soc. Fraday Trans.* (8), **87** 1097-1101(1991).
- 43) Stafford Ulick, A. Gray Kimberly and V. Kamat Prashant, **Radiolytic and TiO₂ Assisted Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol . A comparative study**. *J. Phys. Chem.* **98**, 6343-6351(1994).
- 44) Mills. Andrew, Morris Sian and Davies Richard. **Photomineralization of 4Chlorophenol sensitised by titanium dioxide: a study of the intermediates**. *J. photochem. Photobiol. A: Chem.* **70**, 183-191 (1993).
- 45) S. Muggli Darris, T. McCue Justin, and L. Falconer John. **Mechanism of the photocatalytic oxidation of ethanol on TiO₂**. *J. of Catal.* **173**, 470-483 (1998).
- 46) Stafford Ulick, A. Gray, Kimberly and Prash and Kamat V.. **Photocatalytic Degradation of 4chlorofenol: The effects of varying concentration and light Wavelength**. *J. of Catal.* **169**. 25-32 (1997).
- 47) L. Falconer John, and Kimberli A: Baair -Magrini. **Photocatalytic and Thermal catalytic oxidation of acetaldehyde on Pt/TiO₂**. *J. of Catal.* **179**,171-178 (1998).
- 48) Fountzoula Ch., K. Matrais H., CH. Papadopoulou, G.A.Voyiatzis, and Ch. Kovdulis. **Chromia-Vanadia Catalysis supported on TiO₂: Effect of composition on the physicochemical properties and Catalytic performance for the selective catalytic reduction of NO with NH₃**. *J. of catal.* **184**, 5-18 (1999).
- 49) Boccuzzi, S. F., G. Martra Coluccia. And Ravasio N., **Cu/SiO₂ and Cu/SiO₂-TiO₂ Catalyst**. *J. of Catal.* **184**, 316-326 (1999).
- 50) Wang Ikai, Chang Wunfu, Jen Shiau-Ru, Chung Wu-Jung, and Sun Chung-Chung. **Nonoxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene over TiO₂-ZrO₂ Catalysts**. *J. of catal.* **83**, 428-436 (1983).
- 51) I. Micic Olga, Zhang Yuenian. R. Keith,Cromackm D. Alexander,Trifunac, and Marion C.T. **Photoinduced hole Transfer from TiO₂ to metal molecules in aqueous solution studied by electrón paramagnetic resonance**. *J. Phys. Chem.* **97**, 13284-13288 (1993).

- 52) Rocuzzi-F., Martra G., Partipilo Papalia C., and Ravasio N., **Cu/SiO₂ and Cu/SiO₂-TiO₂ Catalysts.** *J. of Catal.* **184**, 327-334 (1999).
- 53) S. Criddle Craig and L. McCarty Perryn. **Model Sistem for reductive dehalogenation in aqueous enviroments.** *Environ. Sci. Technol.* **25**, 973-978 (1991).
- 54) R. Prairie Michael, Lindseyr, Evans, M. Stange Bertha, and L. Martinez Sheryl. **An investigation of TiO₂ Photocatalysis for the treatement, of water Contained with metals and organic Chemicals.** *Environ. Sci. Technol.* **27**,1776-1782 (1993).
- 55) Moning Jorg and Dieters Asmus-Claus. **One electrón reduction of halotane (2bromo-2Chloro-1,1,1-trifluoroetane) by free radicals.Radiation chemical model sistem for reductive metabolism.** *J.Chem. Soc. Perkins trans II*, pag 2057 (1984).
- 56) Nien Man. Schuchmann and Von Sonntay Clemens. **Hydroxyl radical-induced oxidación of 2-methyl-2-propanol in oxigenated aqueous solution. A product pulse radiolysis study.** *J. of physical chemistry.* No.7, vol. **83**, pag 780 (1979).
- 57) J. Hoffman Amy, R. Carraway Elizabeth, and R. Hoffmann Michael. **Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides on Quantum-sized semiconductor colloids** *Environ. Sci. And Technol.* **28**, 776-785 (1994).
- 58) Anbar M.. D: Meyerstein, and Neta P., **Reactyvity of aliphatic compounds towar Hydroxyl radicals.** *J.Chem. Soc. (B)*, (1966).
- 59) Von E. W., Doering and Wm. A. Henderson, Jr. **The electrón seekin demands of dichlorocarbene in it's Addition to olefins.** *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5274 (1958).
- 60) Farrokhnia, Sakakini B., and C. Waugh K.. **Kinetic and mechanism study of the reaction of CCl₄ with prefluorided Chromia to form CCl₃F and CCl₂.** *J.of Catal.* **174**. 219-230 (1998).
- 61) Choi Wonyong and R. Hoffmann Michael. **Fotoreductive Mechanism of CCl₄ degradation on TiO₂ Particles and Effects of Electrón Donors.** *Environ Sci. Technol.* **29**, 1646-1654 (1995).

- 62) L. Linserbigler Amy, Lu Guangquan, and T. Yates John, Jr. **Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, Mechanism, and selected results.** *Chem. Rev.* **95**, 735-758 (1995).
- 63) G. Bond Geoffrey and Sade Ghi Nasser. **Catalysed destruction of chlorinated Hydrocarbons.** *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **25**, 241-248 (1975).
- 64) Jung Hsiao-Chen, Li Lee-Chong, and F. Ollis David. **Heterogeneous Photocatalysis: Degradation of dilute solution of dichlorometane (CH₂Cl₂), Chloroform(CHCl₃), and Carbón Tetrachloride (CCl₄), with iluminated TiO₂ Photocatalyst.** *J. of Catal.* **82**, 418-423 (1983).
- 65) L. M. Peter. **Dynamic aspects of semiconductor photoelectrochemistry.** *Chem. Rev.* **90**, 753-769 (1990).
- 66) V. Kamat Prashant, **Photochemistry on nonreactive and reactive(semiconductor) surfaces.** *Chem. Rev.* **93**, 267-300 (1993).
- 67) Couper Morttran, Dletcher Derek, C. Walsh Frank. **Electrode Materials of electrosynthesis.** *Chem. Rev.* **90**, 837-865 (1990).
- 68) Masuda Hideki, Nishio Kazuyoki and Baba Nobuyoshi, **Fabrication of porous TiO₂ films using Two-step replication of microestructure of anodic Alumina.** *Jpn. J. Appl. Phys.* part 2, No.12b, 15 December, Vol.**31**, ppL1775-1777 (1992).
- 69) S. Muggli Darrin, H. Lowery Kelley, and L. Falconer John, **Identification of Adsorbed species durant steady-state photocatalytic oxidation of ethanol on TiO₂.** *J. of Catal.* **180**,11-122 (1998).
- 70) Kamata Hiroyuki, Takahashi Katsumi, and Ingemar Odenbrand C.U.. **Kinetics of selective reduction of NO with NH₃ over V₂O₅(WO₃)/TiO₂ comercial SCR Catalyst.** *J. of Catal.* **185**, 106-113 (1999).
- 71) Rung Park-Dal, Zhang Jinlong, Ikeve Keita, Yamashita Hiromi, and Zu Anpo Masaka. **Photocatalytic oxidation of Ethilene to CO₂ and H₂O on ultrafine powdered TiO₂ Photocatalyst in presence of O₂ and H₂O.** *J. of Catal.* **185**. 114-119 (1999).

- 72) C. Kennedy III James and K. Datye Abhaya. **Photothermal heterogeneous Oxidation of Ethanol over Pt/TiO₂**. *J. of Catal.* **179**, 375-389 (1998).
- 73) E. Rekoske Jaes and Barteau Mark. **Kinetics and Selective of 2-propanol Conversion on Oxidized Anatase TiO₂**. *J. of Catal.* **165**, 57-72 (1997).
- 74) Tanaka Keiichi, F.V. Mario Capule and Hisanaga Teruaki. **Effect of crystallinity of TiO₂ on its Photocatalytic action**. *Chem.Phys. Letters*, number 1,2. 29 November vol. **187**, (1991).
- 75) W. Matthews Ralph and R. Mc. Evoy Stephen. **Photocatalysed reduction of CO₂ in aqueous TiO₂suspension mixed with copper Powder**.*J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **64**, 255-258 (1992).
- 76) Muneer M. and Das S., B. Manilal V. and Haridas A..**Fotocatalytic degradation of waste-water pollutants,titanium dioxide-mediated oxidation of methyl vinyl ketone**. *J.Photochem. Photobiol. A: chem.*,**63**,107-114 (1992).
- 77) C. Butler Elizabeth and P. Davis Allen.**Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals**. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **70**, 273-283 (1993).
- 78) Pillema H.Cy. and L. Hendrix James, B. Milosavljevic Emil and Solujic Ljiljana, H. Nelson John **Photocatalytic oxidation of cyanide to nitrate at TiO₂ Particles**. *J.Photochem. Photobiol. A: chem.*, **66** 235-244 (1992).
- 79) Bideau M., Claudel B., Faure L. and Kazouan H.. **The photo-oxidation of acetic acid by oxygen in the presence of titanium dioxide and dissolved copper ions**. *J.Photochem. Photobiol. A: chem.*, **61**, 269-280 (1991).
- 80) Bideau M., Claudel B., Faure L. and Kazouan H.. **The photo-oxidation of propionic acid by oxygen in the presence of TiO₂ and dissolv. ed copper ions**. *J.Photochem. Photobiol. A: chem.*, **67**, 337-348 (1992).
- 81) Ravikanth M., Reddy Damodar and K. Chandrashekar T.. **Fluorecense propieties of distorted sort-chain basket handle porphyrins**. *J.Photochem. Photobiol. A: chem.*, **72**, 61-67 (1993).

- 82) Farrera Gamboa, Luis Francisco. **Inhibidores de corrosión para Zinc en medio ácido.** Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M. (1976).
- 83) Ontani Bunsho, Kakimoto Masaya, Miyadzu Hiroshi, Ichi Nishimoto-Sei, and Kagiya Tsutomu **Effect of Surface-Adsorbed 2-Propanol on the Photocatalytic Reduction of Silver and/or Nitrate Ions in Acidic TiO₂ Suspension.** *J. Phys. Chem.* **92**, 5773-5777 (1988).
- 84) García E., Uruchurtu J. y Genesca J.. **Corrosión por picaduras de Niquel en agua de mar.** *Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química U.N.A.M.* (1995).
- 85) García E., Uruchurtu J. y Genesca J.. **Respuesta electroquímica de cobre durante el fenómeno de corrosión por picaduras en soluciones con iones cloruro.** *Rev. metal Madrid*, **31**, 6, 361 (1995).
- 86) Tennakone K., K. Thaminimulle C. T., Senadera S. and R. Kumarasinghe A.. **TiO₂-catalysed oxidative photodegradation of mercurochrome: an example of an organo-mercury compound.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **70**, 193-195 (1993).
- 87) C. Faust Bruce, R. Hoffmann Michael, and W. Bahnemann Detlef. **Photocatalytic Oxidation of sulfur Dioxide in Aqueous Suspensions of α -Fe₂O₃.** *J. Phys., Chem.*, **93**, 6371-6381 (1989).
- 88) Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, **Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-052-ECOL-1999.** *Diario Oficial de la Federación.* México D. F., viernes 22 de Octubre, 32-57 (1999).
- 89) Rajeshwar & Ibañez. **Environmental Electrochemistry**, Chapter 6. (1997).