



Fotocatalizadores basados en TiO₂ para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso

TiO₂-based photocatalysts for the degradation of organic compounds in aqueous media

- 1 Wilian Marcelo Bravo Morocho  <https://orcid.org/0000-0002-2599-6532>
Escuela Superior Politécnica de Chimborazo (ESPOCH), Riobamba, Ecuador.
wilian.bravo@esPOCH.edu.ec
- 2 Mariza Lisset Díaz Valdiviezo  <https://orcid.org/0000-0002-3288-4715>
Investigador independiente, Riobamba, Ecuador.
mariza-94@hotmail.com



Artículo de Investigación Científica y Tecnológica

Enviado: 14/06/2022

Revisado: 24/07/2022

Aceptado: 04/08/2022

Publicado: 31/08/2022

DOI: <https://doi.org/10.33262/ap.v4i3.1.270>

Cítese:

Bravo Morocho, W. M., & Díaz Valdiviezo, M. L. (2022). Fotocatalizadores basados en TiO₂ para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. AlfaPublicaciones, 4(3.1), 425–460. <https://doi.org/10.33262/ap.v4i3.1.270>



ALFA PUBLICACIONES, es una Revista Multidisciplinar, **Trimestral**, que se publicará en soporte electrónico tiene como **misión** contribuir a la formación de profesionales competentes con visión humanística y crítica que sean capaces de exponer sus resultados investigativos y científicos en la misma medida que se promueva mediante su intervención cambios positivos en la sociedad. <https://alfapublicaciones.com>

La revista es editada por la Editorial Ciencia Digital (Editorial de prestigio registrada en la Cámara Ecuatoriana de Libro con No de Afiliación 663) www.celibro.org.ec



Esta revista está protegida bajo una licencia Creative Commons AttributionNonCommercialNoDerivatives 4.0 International. Copia de la licencia: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Palabras**claves:**

fotocatálisis,
detoxificación,
dióxido de
titanio,
degradación,
compuestos
orgánicos.

Keywords:

photocatalysis,
detoxification,
titanium
dioxide,

Resumen

Introducción: En este artículo se revisan los procesos de degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso usando fotocatalisis en TiO_2 , el transcurso del proceso foto catalítico y las rutas de formación de especies oxidativas responsables de la degradación de los compuestos orgánicos, la morfología, estados cristalinos y propiedades fisicoquímicas del TiO_2 . También se revisaron los mecanismos de degradación de compuestos orgánicos clasificados por grupos funcionales y los métodos de mejoramiento de la actividad foto catalítica. También potenciales aplicaciones en procesos de descontaminación y detoxificación de aguas contaminadas con compuestos orgánicos. **Objetivos:** Analizar el mecanismo de la actividad foto catalítica usando TiO_2 en medio acuoso y sus potenciales aplicaciones para la descontaminación y detoxificación de aguas contaminadas con compuestos orgánicos. **Metodología:** Esta investigación tiene un enfoque mixto debido a que se analizan datos numéricos de resultados de aplicación de la fotocatalisis obtenidos en investigaciones realizadas por otros investigadores, pero también se analizan los mecanismos generales de los procesos foto catalíticos que han conducido a esos resultados. **Resultados.** La fotocatalisis usando TiO_2 medio acuoso produce la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso produciendo algunas especies químicas como CO_2 y H_2O y algunos guiones inorgánicos inocuos. **Conclusiones:** La aplicación de la fotocatalisis con TiO_2 en la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso, tiene mucho potencial en procesos de detoxificación y descontaminación de aguas residuales industriales, produciendo residuos no tóxicos, de bajo consumo de energía, económicas y amigables con el medio ambiente. El mejoramiento de las propiedades foto catalíticas por diversos métodos mejoran los procesos foto catalíticos. Nuevos avances direccionan a nuevas aplicaciones como el tratamiento de aguas contaminadas con residuos radiactivos, en la generación de H_2 con alta eficiencia, y en la desinfección de aguas residuales.

Abstract

Introduction: This article reviews the processes of degradation of organic compounds in aqueous medium using photocatalysis in TiO_2 , the course of the photocatalytic process and the routes of formation of oxidative species responsible for the degradation of

degradation,
organic
compounds.

organic compounds, morphology, crystalline states, and physicochemical properties of TiO_2 . The degradation mechanisms of organic compounds classified by functional groups and the photocatalytic activity enhancement methods were also reviewed. Also, potential applications in processes of decontamination and detoxification of water contaminated with organic compounds. **Goals:** To analyze the mechanism of photocatalytic activity using TiO_2 in aqueous medium and its potential applications for the decontamination and detoxification of water contaminated with organic compounds. **Methodology:** This research has a mixed approach because numerical data of photocatalysis application results obtained in research conducted by other researchers are analyzed, but the general mechanisms of the photocatalytic processes that have led to these results are also analyzed. **Results.** Photocatalysis using TiO_2 in aqueous medium produces the degradation of organic compounds in aqueous medium producing some chemical species such as CO_2 and H_2O and some innocuous inorganic byproducts. **Conclusions:** The application of photocatalysis with TiO_2 in the degradation of organic compounds in aqueous media has enormous potential in detoxification and decontamination processes of industrial wastewater, producing non-toxic, low energy consumption, economical and environmentally friendly waste. The enhancement of photocatalytic properties by various methods enhances photocatalytic processes. New advances lead to new applications such as the treatment of water contaminated with radioactive waste, in the generation of H_2 with high efficiency, and in the disinfection of wastewater.

Introducción

Fujishima & Honda (1972), reportaron la fotólisis del agua, ellos construyeron una celda electroquímica en la que un electrodo de TiO_2 fue conectado a un electrodo de Pt, cuando se irradió el electrodo de TiO_2 con longitudes de onda menores a 415 nm (3.0 eV), fluyó una corriente desde el electrodo de Pt al de TiO_2 , produciéndose O_2 en el electrodo de TiO_2 y H_2 en el electrodo de Pt. Este evento marcó el inicio de una nueva era en la fotocatalisis heterogénea, desde entonces se han realizado muchos esfuerzos para entender y mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 .

La fotocatalisis ha llamado últimamente la atención en el medio ambiente y la energía (Hashimoto et al., 2005). Las propiedades foto catalíticas de ciertos materiales se han utilizado para convertir la energía solar en energía química para oxidar o reducir materiales para obtener materiales útiles, incluyendo hidrógeno, hidrocarburos y para eliminar los contaminantes y bacterias en las superficies de las paredes, en el aire y el agua (Lee & Park, 2013). En comparación con otros fotocatalizadores semiconductores (WO_3 , Fe_2O_3 , BiVO_4 , Ta_3N_5 , CdS , ZnS) (Kisch, 2014), el dióxido de titanio (TiO_2) ha demostrado hasta ahora ser el material más prometedor utilizado para aplicaciones prácticas, ya que exhibe una foto reactividad mayor, usualmente hasta $\zeta = 10\%$ (eficiencia fotónica) (Schneider et al., 2014).

En este trabajo se revisan los procesos de degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso usando fotocatalisis en TiO_2 , cómo transcurre el proceso foto catalítico en sí, desde su inicio, al irradiar el TiO_2 con luz de suficiente energía para producir pares de e^-/h^+ y cuáles son las rutas de formación de especies oxidativas (responsables de la degradación de los compuestos orgánicos), la morfología, estados cristalinos y propiedades fisicoquímicas del TiO_2 . Luego se revisaron los mecanismos de degradación de compuestos orgánicos más importantes clasificados por grupos funcionales. Se revisó también algunas potenciales aplicaciones del proceso de degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso usando fotocatalisis con TiO_2 con mayor potencial de aplicación en procesos de descontaminación y detoxificación de aguas contaminadas con compuestos orgánicos; y también algunos métodos de mejoramiento de la actividad foto catalítica para este tipo de aplicaciones.

Metodología

La revisión de fotocatalizadores basados en TiO_2 para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso se ha desarrollado a través de un método deductivo, debido a que se analizan diversos trabajos de investigación referentes al uso de TiO_2 , las condiciones de irradiación, su morfología, estados cristalinos y procesos de mejoramientos realizados al fotocatalizador usados para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso, este análisis permite tener una perspectiva clara de las especies oxidativas formadas y los mecanismos de reacción del proceso foto catalítico, este análisis se basa en un enfoque mixto debido a que se analizan datos numéricos de resultados de aplicación de la fotocatalisis obtenidos en investigaciones realizadas por otros investigadores, pero también se analizan los mecanismos generales de los procesos foto catalíticos que han conducido a esos resultados, de tal manera que se pueda obtener una perspectiva más amplia de las potenciales aplicaciones de esta tecnología.

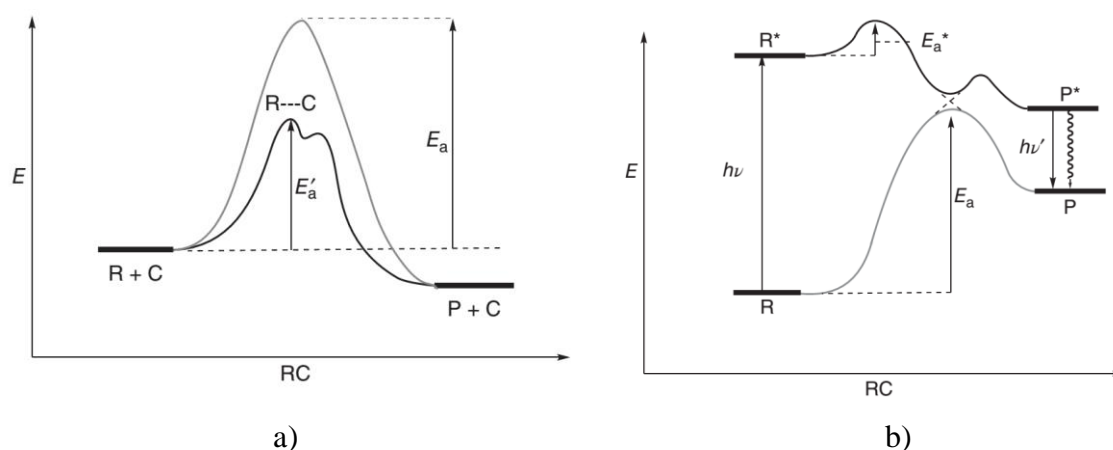
Resultados y Discusión

La catálisis, fotoquímica y fotocatalisis

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad a la que un sistema químico se aproxima al equilibrio, sin ser consumido en el proceso (Kisch, 2014). De acuerdo con las teorías de la velocidad de reacción, la diferencia entre una reacción estequiométrica (no catalizada) y una reacción catalítica se puede describir en forma de un diagrama de energía potencial (figura 1). Allí, la coordenada de reacción (RC) describe una propiedad característica de la molécula reactiva R, tal como una longitud de enlace o un ángulo de enlace, que cambia significativamente con la reacción progresiva. En un proceso no catalizado, la energía de activación E_a debe proporcionarse al sistema para alcanzar la geometría del estado de transición, situado en el máximo del diagrama.

Figura 1

Diagramas de energías potenciales de reacción



Notas: a) Diagrama de energía potencial de la reacción exotérmica estequiométrica (línea delgada) y catalítica (línea en negrita) del reactivo R al producto P. RC = coordenada de reacción. b) Diagrama de energía potencial de la línea térmica (línea delgada) y fotoquímica (línea en negrita) reacción endotérmica de R a P.

Fuente: Adaptado de Kisch (2014)

Según la IUPAC, la fotocatalisis se define como “cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación bajo la acción de la radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia - el fotocatalizador - que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactivos de reacción”. La reacción que cumple este requisito se denomina foto catalítica.

Fotocatalisis

El término fotocatalisis se describe como un proceso en el que la luz se utiliza para activar una sustancia -el fotocatalizador- que modifica la velocidad de una reacción química sin

implicarse en la transformación química (Ameta & Ameta, 2016). Por lo tanto, la principal diferencia entre un catalizador térmico convencional y un fotocatalizador es que el primero es activado por calor, mientras que el segundo es activado por fotones de energía apropiada. La fotocatalisis heterogénea es un proceso de reacciones químicas superficiales impulsadas por fotones. Por lo general, la fotocatalisis heterogénea de compuestos orgánicos e inorgánicos por TiO_2 es impulsada por electrones fotogenerados o huecos en las partículas semiconductoras, lo que sugiere que las reacciones se producen por la transferencia de electrones o huecos fotogenerados a compuestos orgánicos e inorgánicos en la superficie del fotocatalizador (Colmenares & Xu, 2016).

Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea puede realizarse en diversos medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o soluciones acuosas. Comparándolo con la catálisis heterogénea clásica, el proceso global puede descomponerse en cinco pasos independientes: (i) Transferencia de los reactivos en la fase fluida a la superficie del fotocatalizador, (ii) adsorción de al menos uno de los reactivos, (iii) reacción en la fase adsorbida, (iv) desorción del (de los) producto(s) y (v) eliminación de los productos de la interfase.

La reacción foto catalítica se produce en la fase adsorbida en la que se produce una activación fotónica. El modo de activación no tiene relación con los pasos (i), (ii), (iv) y (v), aunque sí existen la fotoadsorción y la fotodesorción de algunos reactivos, principalmente del oxígeno. En la fotocatalisis heterogénea las reacciones foto-inducidas se producen en la superficie del catalizador. La excitación inicial del sistema seguido de una subsecuente transferencia de electrones o una transferencia de energía conduce a reacciones químicas en el proceso de fotocatalisis heterogénea (Schneider et al., 2016).

En las reacciones fotoquímicas es necesaria la absorción de luz en el intervalo de 200-700 nm, que corresponde a energías de 40-150 kcal ($4\text{-}25 \text{ kcal mol}^{-1}$ para reacciones térmicas), la misma que genera un estado excitado R^* (figura 1). Por lo tanto, la conversión de R^* en el producto P tiene sólo una energía de activación muy baja E_a^* (en el intervalo de unas pocas kcal mol^{-1}).

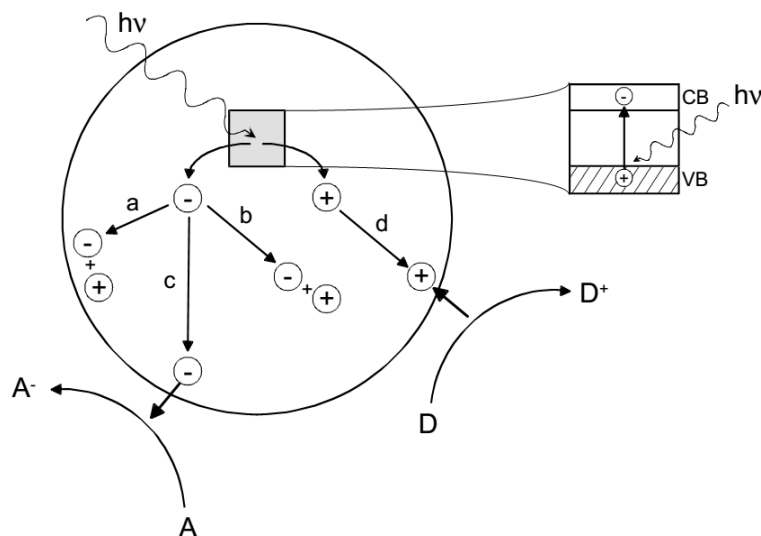
Foto excitación en el intervalo de banda

Algunos óxidos de metales semiconductores como el TiO_2 , ZnO y Fe_2O_3 y otros óxidos de metales de transición, se han usado como fotocatalizadores en procesos redox inducidos por la luz debido a su estructura electrónica caracterizada por una banda de valencia llena (VB) y una banda de conducción (CB) vacía. La región que se extiende desde la banda de valencia (llena) hasta la banda de conducción (vacía) se denomina “bandgap” en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía. Cuando un óxido metálico semiconductor absorbe un fotón con energía más grande que su *bandgap*, se promueve un electrón desde la banda de valencia a la banda

de conducción dejando un hueco. Una vez que la excitación se produce en esta de banda existe una vida útil suficiente, en el régimen de nanosegundos para que el par de electrones-huecos (e^-/h^+) creado pueda transferir la carga a especies adsorbidas sobre la superficie del semiconductor desde la solución o por contacto en fase gaseosa (figura 2). Si el semiconductor permanece intacto y la transferencia de carga a la especie adsorbida es continua y exotérmica, el proceso se denomina fotocatalisis heterogénea. Para la fase rutilo el *bandgap* experimental es de 3,0 eV y para la fase anatasa es de 3,2 eV (Rodríguez et al., 2007).

Figura 2

Ilustración esquemática de la fotoexcitación en una partícula semiconductor



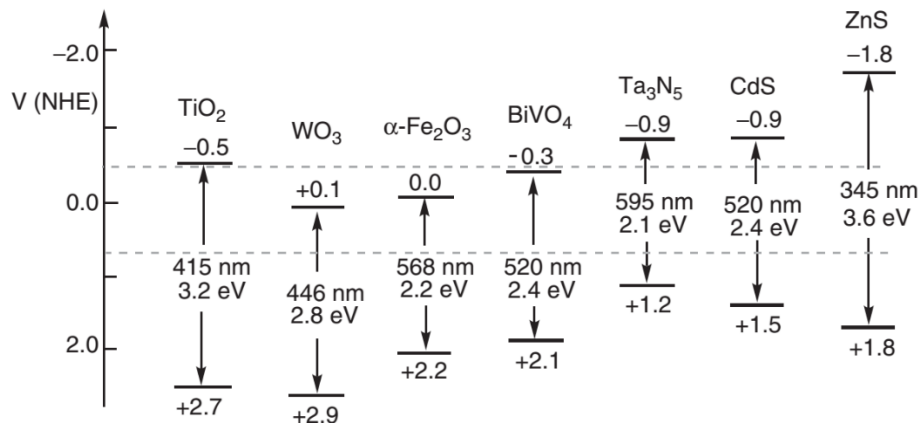
Nota: Ilustración esquemática de la fotoexcitación en una partícula semiconductor seguida de eventos de desexcitación. CB y VB corresponden a la banda de conducción y de valencia, respectivamente.

Fuente: Adaptado de Rodríguez et al. (2007)

La figura 3 muestra las posiciones de los *bandgaps* de algunos semiconductores inorgánicos relevantes en fotocatalisis (Schneider et al., 2014). Todas las posiciones de bandas se aplican para pH=7. Dado que la fotólisis del agua, los potenciales para su reducción a H_2 y la oxidación al O_2 se usan a menudo como referencia. En agua neutra, son -0,41 y + 0,82 V, respectivamente. Por consiguiente, la formación de O_2 es termodinámicamente factible para todos los materiales mostrados en la figura 3, pero la generación de H_2 sólo es posible para titania, nitrato de tantalio, sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc (Schneider et al., 2016).

Figura 3

Posiciones de los límites de las bandas de algunos polvos semiconductores en contacto con agua neutra, absorción de luz y energías de bandgap



Nota: Las líneas discontinuas indican los potenciales de fotólisis del agua

Fuente: Adaptado de Kisch (2014)

Entre estos fotocatalizadores, el TiO₂ es el más atractivo debido a su bajo coste, disponibilidad, alta reactividad fotocatalítica y estabilidad química. Sin embargo, el espectro solar tiene sólo un 4-5% de luz ultravioleta, mientras que aproximadamente el 40% de los fotones solares están en la región visible. El TiO₂ tiene un *bandgap* con un límite de absorción en las regiones UV más cortas, lo que significa que sólo puede ser activado con la irradiación con fotones de la luz UV ($\lambda < 387$ nm para Anatasa), por lo que los semiconductores de TiO₂ solos, son capaces de absorber sólo 3-4% de la luz solar que llega a la Tierra, limitando la eficacia práctica para aplicaciones solares.

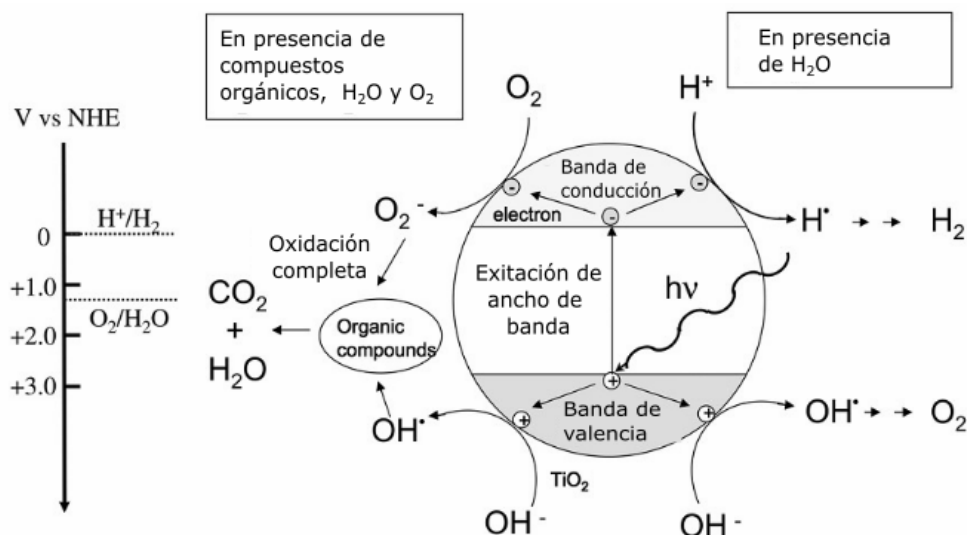
Después de la excitación, los pares e^-/h^+ se transfieren a las especies orgánicas o inorgánicas absorbidas en la superficie del catalizador. Los electrones que dona la superficie del semiconductor generalmente se realizan a especies aceptoras de electrones como el oxígeno en disoluciones aireadas; el hueco puede migrar a la superficie del fotocatalizador donde un electrón de una especie donadora puede combinarse con el hueco produciendo la oxidación de esta.

Sin embargo, un efecto no deseado es la recombinación de los pares e^-/h^+ que liberan calor, fluorescencia y fosforescencia. Pero si está disponible un “atrapador” o un defecto superficial, se evita la recombinación. Los huecos en la banda de valencia actúan como potentes oxidantes, mientras que los electrones en la banda de conducción son buenos reductores. Cuando el TiO₂ es irradiado por luz UV ($\lambda < 380$ nm) en agua, el H⁺ se reduce a H₂ por los electrones foto-formados, mientras que OH⁻ se oxida a •OH por los huecos

foto-formados para producir O_2 . De esta manera, el TiO_2 puede descomponer el agua en H_2 y O_2 , permitiendo la conversión eficiente de energía luminosa en energía química ($\Delta G = 237 \text{ kJ mol}^{-1}$). La irradiación de luz UV ($\lambda < 165 \text{ nm}$) es necesaria para la fotólisis directa de moléculas de agua en H_2 y O_2 . Si el TiO_2 es irradiado por luz UV en presencia de aire y moléculas reaccionantes tales como compuestos orgánicos en agua, los electrones foto-formados reaccionan con O_2 para formar O_2^- , mientras que OH^- se oxida en radicales $\bullet OH$. Los radicales de oxígeno formados pueden reaccionar fácilmente con los compuestos orgánicos, descomponiéndolos en CO_2 y H_2O (figura 4). En muchos casos, se ha encontrado puede ocurrir la mineralización completa de los compuestos orgánicos en fotocatalizadores de TiO_2 (Ertl et al., 1997).

Figura 4

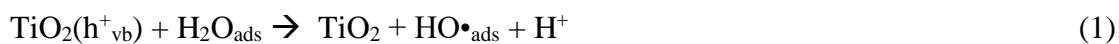
Reacciones que ocurren en un fotocatalizador de TiO_2 en diferentes condiciones de reacción



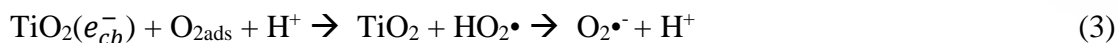
Fuente: Ertl et al. (1997)

Mecanismos de generación de especies de oxidación

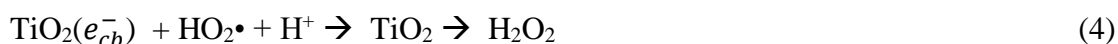
Hay dos rutas a través de las cuales se pueden formar radicales $\bullet OH$. La reacción de los huecos de la banda de valencia (h_{VB}^+) ya sea con H_2O adsorbida o con los grupos OH^- superficiales del TiO_2 (figura 4), ecuaciones (1 y 2) (Al-Ekabi & Serpone, 1988).



El Oxígeno debe estar disuelto en el agua y puede atrapar electrones de la banda de conducción para formar el ión superóxido ($O_2^{\bullet-}$), ecuación (3). Estos iones superóxido pueden reaccionar con los iones de hidrógeno (formados por la división de agua), para formar HO_2^{\bullet} .



Incluso podría formarse H_2O_2 a partir de HO_2^{\bullet} mediante las reacciones (4)



La descomposición del H_2O_2 por una de las reacciones (5,6 y 7) puede producir un radical OH^{\bullet} .



Todos los procesos de adsorción, fotorreducción y la fotooxidación ocurren en o cerca de la superficie de la partícula de TiO_2 . En general, el proceso foto catalítico para la formación del radical $\bullet OH$ bajo irradiación de la luz UV se puede representar mediante las siguientes reacciones de oxidación del H_2O producida por huecos (figura 4) foto-inducidos de la banda de valencia:



Como se muestra en la tabla 1, para el TiO_2 bajo la irradiación UV, el rendimiento cuántico obtenida fue tan pequeño (0,36%). Se sugiere que en el proceso de oxidación de agua en superficie de Rutilo se adsorbe el intermedio principal H_2O_2 .



Sin embargo, la adición de H_2O_2 no causó ningún cambio significativo en la formación de $\bullet OH$ bajo la irradiación de UV (tabla 1). Por lo tanto, el proceso de formación de $\bullet OH$ bajo irradiación UV al parecer es descrito por (ecuación 9).

Tabla 1

Rendimiento cuántico de •OH y actividad fotocatalítica para varios fotocatalizadores de TiO₂ modificados en suspensión acuosa bajo la irradiación de LED de 470 nm

| Foto catalizadores | Luz absorbida (mW) | tasa de generación de •OH (nM/s) | | Rendimiento cuántico de •OH (x10 ⁻² %) | | Tasa de generación de CO ₂ a partir de AA* (ppm/min) |
|--------------------------------|--------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---|-----------------------------------|---|
| | | Con | | Sin H ₂ O ₂ | Con H ₂ O ₂ | |
| | | Sin H ₂ O ₂ | H ₂ O ₂ | | | |
| PtCl/TiO ₂ | 2.43 | 0.04 | 0.86 | 0.16 | 3.19 | 0.002 |
| FeO/TiO ₂ | 2,73 | 0.19 | 0.71 | 0,72 | 2.40 | 0.016 |
| Fe (III) / TiO ₂ | 0.25 | 0.11 | 0.40 | 4.1 | 14.1 | 0.003 |
| Fe (III) / Ru:TiO ₂ | 3.50 | 1.42 | 4.5 | 3.6 | 21.9 | 0.296 |
| N-TiO ₂ | 8.84 | 0.14 | 0.04 | 0.14 | 0.04 | 0.008 |
| TiO | 0.03 | 0.09 | 0.23 | 27 | 67.9 | 0.001 |

Notas: AA: Acetaldehído. **Fuente:** Adaptado de Schneider (2014)

La velocidad de reacción foto catalítica

En un proceso no catalizado, la energía de activación E_a debe proporcionarse al sistema para alcanzar la geometría del estado de transición, situado en el máximo del diagrama. Según la teoría de la colisión, la constante de velocidad k viene dada por la Ecuación 10:

$$k = PZe^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (10)$$

Donde,

P es un factor estérico,

R es la constante del gas y

Z es la frecuencia de colisión,

T es la temperatura absoluta.

Rendimiento cuántico

La eficiencia del proceso fotocatalítico se mide a través del rendimiento cuántico, que se define como el número de eventos que ocurren por fotón absorbido. Para determinar la eficiencia o rendimiento cuántico deben ser consideradas todas las posibles rutas de los pares e^-/h^+ . El rendimiento cuántico para un sistema ideal (ϕ) está dada por la relación:

$$\phi = \frac{k_{CT}}{k_{CT} - k_R} \quad (11)$$

donde,

k_{CT} = Proceso de transferencia de carga

k_R = Proceso de recombinación electrones - huecos

El rendimiento cuántico no puede ser mayor que 1, en cuyo caso cada molécula excitada se convierte en una molécula de producto. Este parámetro permite (i) comparar la actividad de diferentes catalizadores para la misma reacción, (ii) estimar la factibilidad relativa de las diferentes reacciones y (iii) calcular el rendimiento energético del proceso y el costo correspondiente (Kisch, 2014).

Influencia de los parámetros físicos que gobiernan la cinética de fotocatalisis

Existen algunos parámetros físicos que son importantes a considerar en la cinética de fotocatalisis, estos pueden ser:

Masa del catalizador: Las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa m del catalizador. Para aplicaciones, esta masa óptima de catalizador debe elegirse de manera de (i) evitar un exceso inútil de fotocatalizador y (ii) asegurar la absorción total de los fotones eficientes. Estos límites varían entre 0.2 y 2.5 g/L de TiO_2 en fotorreactores batch tipo *slurry*.

Longitud de onda: Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a la energía del *bandgap*. Para TiO_2 con $E_g = 2.8$ eV (Lee & Park, 2013), es necesario: $\lambda \leq 400$ nm, es decir, longitudes de onda del UV cercano (UV-A).

Concentración inicial: En general, la cinética sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood que confirma el carácter catalítico heterogéneo del sistema; la velocidad r varía proporcionalmente con el grado de recubrimiento θ :

$$r = k\theta = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right) \quad (12)$$

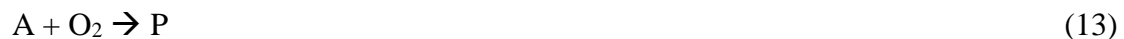
Para soluciones diluidas ($C < 10^{-3}$ M), $KC \ll 1$ y la reacción es aparentemente de primer orden, mientras que para concentraciones mayores que 5×10^{-3} M, ($KC \gg 1$), la velocidad de reacción es máxima y es de orden cero (Herrmann, 1999).

Temperatura: La activación fotónica se produce a temperatura ambiente. La energía de activación aparente E_t es nula, mientras que la energía de activación aparente E_a suele ser muy pequeña (unos pocos kJ/mol) en el rango de temperatura media ($20^\circ C < T < 80^\circ C$). a bajas temperaturas, ($T < 0^\circ C$) Los pasos limitantes de velocidad corresponden a la desorción del producto final y E_a es igual al calor de adsorción del producto. Por el

contrario, cuando la temperatura aumenta por encima de 80 °C, la adsorción exotérmica del reactivo A se desfavorece y tiende a convertirse en la etapa limitante. La temperatura óptima está comprendida entre 20 y 80 °C. Esto explica por qué los dispositivos solares que utilizan concentradores de luz requieren enfriadores (Herrmann, 1999).

Flujo radiante: La velocidad de reacción r es proporcional al flujo radiante Φ (en la estratosfera este valor es de 1,380W/m²). Esto confirma la naturaleza foto inducida de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas foto inducidas (electrones y huecos) al mecanismo de reacción. Sin embargo, por encima de un cierto valor, estimado en 25mW/cm² en experimentos de laboratorio, la velocidad de reacción r se vuelve proporcional a $\Phi^{1/2}$. La utilización óptima de la potencia de la luz corresponde al dominio donde r es proporcional a Φ (Herrmann, 1999).

Influencia de la presión del oxígeno: Generalmente el oxígeno se adsorbe en TiO₂ desde la fase líquida, donde se encuentra disuelto en una concentración que sigue la ley de Henry. Si el oxígeno se suministra regularmente, se puede suponer que su presencia en la superficie de TiO₂ es constante y puede integrarse en la constante de velocidad aparente:



$$r_A = \frac{-d[A]}{dt} = k\theta_A k_{O_2} \quad (14)$$

En realidad, la constante de velocidad aparente es una función de la potencia del flujo (expresado en mW/cm²) y del recubrimiento de oxígeno (Herrmann, 1999). El oxígeno reticular interviene en reacciones de fotooxidación en TiO₂ principalmente debido a su presencia en productos o productos intermedios, según lo determinado por estudios de etiquetado isotópicos (Lee & Falconer, 2000).

Morfología y propiedades de foto catalizadores de TiO₂

Las propiedades morfológicas, la forma cristalina, la dimensionalidad y los diferentes métodos de composición de fotocatalizadores basados en TiO₂, juegan un papel crucial en los procesos foto catalíticos.

Formas cristalinas del TiO₂ usadas como foto catalizador: El dióxido de titanio tiene algunos polimorfos: rutilo, anatasa, brookita, columbita, cotunita, badelita y fluorita. Sin embargo, se ha reportado la polimorfa anatasa, como foto catalizador en la mayoría de las publicaciones, y en menor número para el rutilo. El TiO₂ es un óxido alotrópico, que se encuentra en diversas fases cristalinas: rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal), brookita (romboédrica) donde un átomo de Ti se encuentra rodeado por seis de oxígeno, formando un octaedro distorsionado (Beltrán et al., 2006).

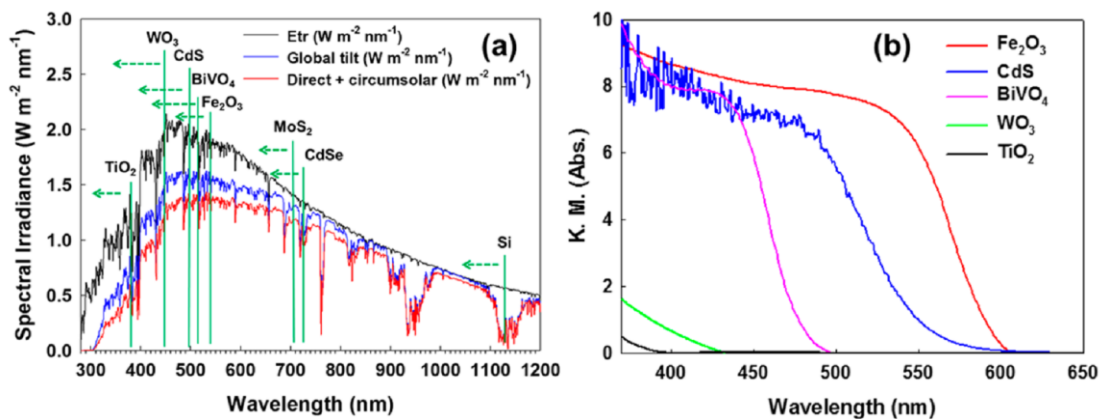
Dimensionalidad estructural de materiales de TiO₂: La dimensionalidad de la estructura del TiO₂ puede afectar sus propiedades y funciones, incluyendo su rendimiento fotocatalítico, y también más específicamente su área superficial, capacidad de adsorción, reflectancia, adhesión y propiedades de transporte de portadores de carga. Los materiales fotocatalizadores de TiO₂ se clasifican en: 0, 1, 2 y 3-dimensionales.

Métodos para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂

Para que un semiconductor sea un fotocatalizador eficiente, debe absorber tanta energía solar como sea posible. La figura 5(a) muestra los espectros solares y posibles rangos de absorción de energía solar de varios semiconductores. La figura 5 (b), muestra los espectros de reflectancia difusa UV-visible de algunos semiconductores ampliamente utilizados (Ameta & Ameta, 2016).

Figura 5

Espectros solares y espectros de reflectancia



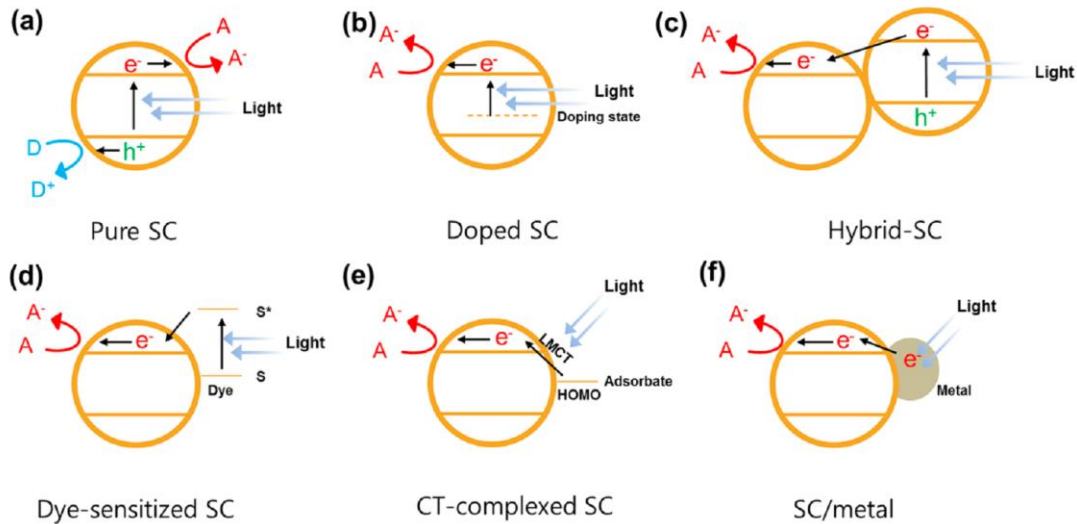
Nota: (a) Espectros solares y posibles rangos de absorción de energía solar de varios semiconductores. (b) Espectros de reflectancia difusa UV-visible de semiconductores que se emplean comúnmente como fotocatalizadores.

Fuente: Adaptado de Ameta & Ameta (2016)

Cuando la energía de la luz que ilumina un semiconductor es más intensa que el *bandgap*, un electrón de la VB se promueve a la CB, creando los pares del electrón-hueco. El par foto-genetrado e^-/h^+ puede recombinarse para liberar energía térmica. Sin embargo, si el par e^-/h^+ se separa y se transfiere a la superficie del semiconductor, puede reducir y oxidar un adsorbato, asumiendo que el potencial redox del adsorbato es termodinámicamente apropiado para la reacción. En tal proceso, el donador de electrones adsorbido se oxida para formar D^+ y el aceptor de electrones adsorbido se reduce a A^- (figura 6a).

Figura 6

Esquema de los procesos de fotocatalisis en semiconductores puros y modificados



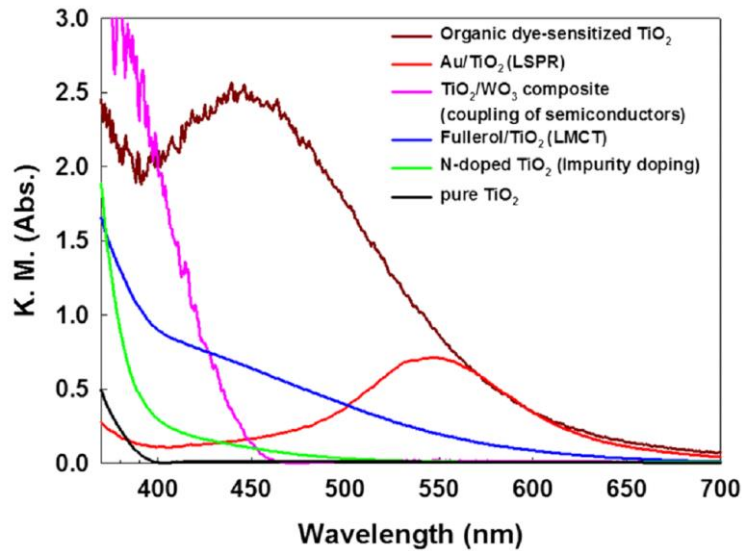
Nota: Esquema de los procesos de fotocatalisis en semiconductores puros y modificados: (a) SC puro, (b) SC dopado, (c) SC híbrido, (d) SC sensibilizado con tinte, (e) f) SC/metal (SC, semiconductor, A, aceptor de electrones, D, donante de electrones).

Fuente: Adaptado de Ameta & Ameta (2016)

Se han desarrollado estrategias para aumentar la eficiencia de los fotocatalizadores de TiO_2 . Para mejorar la absorción de luz de semiconductores: el dopaje con impurezas (figura 6b), el acoplamiento con un semiconductor con un estrecho intervalo de banda (figura 6c), la sensibilización por colorante (figura 6d), la sensibilización por transferencia de carga ligando-metal (LMCT) (figura 6e) y la sensibilización por resonancia de plasmón en superficie local (LSPR) (figura 6f). La figura 7 muestra la mejora real de la absorción de luz visible de TiO_2 , utilizando las técnicas mencionadas anteriormente. Sin embargo, cada método tiene sus propias ventajas y limitaciones (Ameta & Ameta, 2016).

Figura 7

Espectro de reflectancia difusa UV-visible de muestras de TiO₂ puras y modificadas



Fuente: Adaptado de Schneider et al. (2016)

Dopaje con metales: El dopaje mediante la introducción de otros elementos en los materiales huésped es uno de los métodos más comúnmente utilizados para reducir el *bandgap* de los fotocatalizadores semiconductores. Al dopar con un elemento extraño, puede introducir un estado intrabandas cercano al borde CB o VB del *bandgap* original, provocando un desplazamiento de los espectros de absorción de luz a una longitud de onda más larga. Hasta la fecha, se han desarrollado diversas estrategias de dopaje tales como el dopaje de iones metálicos/no metálicos, la co-dopaje con diferentes iones y el auto-dopaje para mejorar la absorción de la luz visible. Debido a su alta reactividad y estabilidad química, el TiO₂ es el material huésped más investigado para el dopaje.

Se han introducido varios tipos de iones metálicos, tales como Fe³⁺, Cr³⁺, Co³⁺, Mn³⁺, V⁴⁺ y Mo⁵⁺, para hacer que el TiO₂ sea activo a luz visible. Los dopantes de metal, incluyendo V⁴⁺, Mn³⁺ y Co³⁺, pueden generar un nivel de energía de CB por debajo del de TiO₂, actuando como centros de captura de electrones. Por el contrario, los dopantes tales como Fe³⁺ y Cr³⁺ forman niveles de energía por encima de la VB de TiO₂, que puede atrapar huecos. La formación de defectos intrínsecos (como vacantes de oxígeno y Ti intersticial) por dopada mejora la absorción de la luz visible. Los dopantes del catión trivalente (M³⁺) pueden ocupar los sitios de Ti⁴⁺ como cationes de valencia inferiores que conducen a la formación de vacantes de oxígeno. Los dopantes de cationes pentavalentes (M⁵⁺) que ocupan sitios Ti⁴⁺ causan la formación de Ti³⁺, lo que inhibe la formación de vacantes de oxígeno (Ameta & Ameta, 2016). La concentración óptima de dopaje en TiO₂ dopado con iones metálicos es normalmente baja (típicamente 0,5%) (Schneider et al., 2016).

Dopaje con no metales: El Nitrógeno puede introducirse fácilmente en la estructura de TiO_2 , debido a su tamaño atómico comparable con oxígeno, energía de ionización pequeña y alta estabilidad. La técnica más versátil para la síntesis de nanopartículas N- TiO_2 es el método de sol-gel, que requiere equipo relativamente simple y permite el control fino de la nanoestructura, la morfología y la porosidad del material. Esta técnica ha sido aplicada con éxito para preparar N- TiO_2 , que se obtiene por hidrólisis a temperatura ambiente de precursores de alcoxido de titanio en la presencia de fuentes de nitrógeno como aminas alifáticas, nitratos, sales de amonio, amoníaco y urea. *dopaje de otros no metales (F, C, S):* El dopaje de flúor no modifica el *bandgap* del TiO_2 ; pero mejora la acidez superficial y causa formación de iones Ti^{3+} . Esto promueve la separación de la carga y se mejora la eficiencia de procesos fotoinducidos. El dopaje con carbono, fósforo y azufre también tienen resultados positivos en la mejora de la actividad del TiO_2 a luz visible. Los dopantes no metálicos efectivamente reducen el *bandgap* del TiO_2 (< 3,2 eV). Aunque el azufre es más difícil de insertar en la matriz de TiO_2 . Mediante método sol-gel usando un surfactante no iónico y H_2SO_4 se prepararon películas de TiO_2 dopadas con S y fue el catalizador más eficiente en la degradación de microcystin-LR (MC-LR) bajo luz visible. *Co-dopaje con no metales:* Se han obtenido foto catalizadores co-dopados con N y F, NF- TiO_2 activos a luz visible, se observó un efecto sinérgico de los efectos del dopado con N y F individualmente, es decir, la estructura combinada conserva las ventajas del dopaje N de alta respuesta de luz visible y el dopaje F y su importante papel en la separación de carga. *TiO₂ enriquecido con oxígeno:* Esta técnica consiste en la generación in situ de oxígeno a través de la descomposición térmica del complejo de peroxo-titanio. Aumentó la fuerza de adherencia del TI — O — Ti y desplazó hacia arriba la banda de valencia (VB) lo que hace que sea activo a luz visible (Pelaez et al., 2012).

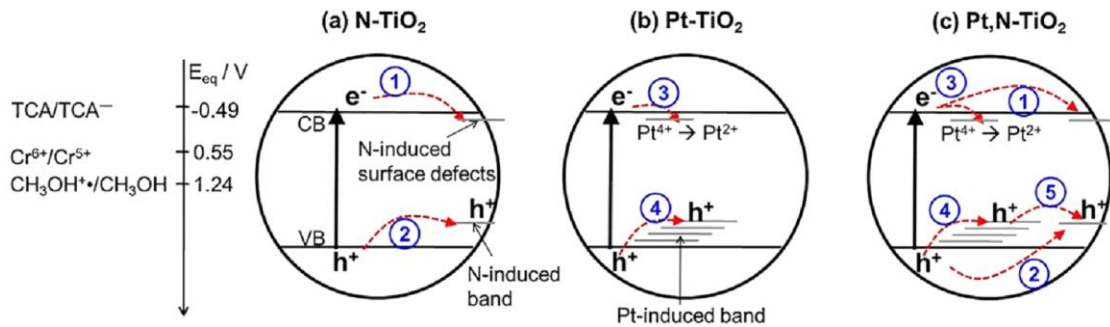
Sensibilización con tintes: La foto sensibilización por tintes (colorantes) es una de las maneras más eficaces para extender la foto-respuesta del TiO_2 en la región visible. El mecanismo se basa en la absorción de luz visible de un tinte para excitar un electrón desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) hacia el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). La molécula de tinte excitado posteriormente transfiere electrones a la banda de conducción del TiO_2 , mientras que el tinte en sí mismo se convierte en su radical catiónico. Un inconveniente de esta metodología es que puede conducir a la degradación del colorante (Pelaez et al., 2012).

Semiconductores acoplados: Se han sintetizado diferentes fotocatalizadores acoplados como ZnO/TiO_2 , CdS/TiO_2 , y $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$. Estos mejoran la eficiencia de foto catalítica por la disminución de la tasa de recombinación de los pares de e^-/h^+ foto-generados. Por ejemplo, el co-dopado con Pt y N mejora la absorción de la luz visible y la eficiencia de conversión fotocatalítica. Estos efectos sinérgicos se atribuyen a formación de niveles de *bandgap* intermedios inducidos por el Pt y N en los que se separan eficazmente los pares e^-/h^+ (figura 8). Por lo tanto, las interacciones electrónicas entre Pt y N en TiO_2 co-dopado

facilitan la movilidad los pares e^-/h^+ y reducen la recombinación, dando como resultado una mejora fotocatalítica (Schneider et al., 2016).

Figura 8

Ilustración de atrapamiento



Nota: Ilustración de atrapamiento de e^-/h^+ en (a) N-TiO₂, (b) Pt-TiO₂ y (c) Pt, N-TiO₂ bajo irradiación de luz de $\lambda=355$ nm. los números indican las etapas de transferencia de carga: (1) captura de electrones en el sitio defectuoso, (2) atrapamiento de huecos, (3) transferencia de carga por conversión de Pt⁴⁺ en Pt²⁺, (4) localización de los h^+ en la banda inducida por Pt, y (5) transferencia de h^+ .

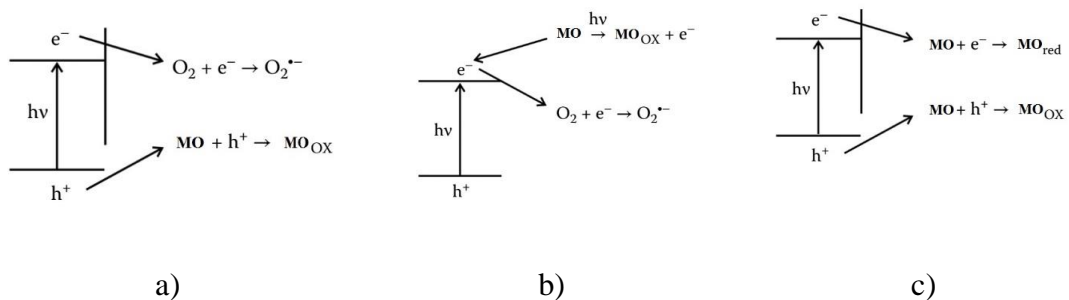
Fuente: Adaptado de Schneider et al. (2016)

Reacciones foto catalíticas

Básicamente existen tres tipos reacciones foto catalíticas: (i) Oxidación: Este es el común proceso de degradación foto catalítica de compuestos orgánicos (figura 9a), (ii) inyección de electrones; Se trata de un caso de sensibilización espectral, que se observa en una celda solar de tipo húmeda (figura 9b), y (iii) oxidación y reducción; una molécula sirve como aceptor de electrones que se reduce, así suprimiendo la recombinación entre el electrón y el agujero positivo (figura 9c).

Figura 9

Tipos de reacciones fotocatalíticas



Nota: Tipos de reacciones fotocatalíticas: a) Oxidación, b) Inyección de electrones, c) Reducción. (MO, molécula orgánica). **Fuente:** Adaptado de Ameta & Ameta (2016)

Mecanismos de reacciones foto catalíticas

En esta sección se examinan los detalles mecanicistas de reacciones de fotooxidación y fotorreducción asociados con eventos de transferencia de electrones individuales en reacciones foto catalíticas usando TiO_2 . La revisión de estos mecanismos de reacción permitirá tener una mejor perspectiva de los procesos de degradación que suceden en los procesos de aplicación de fotocatalizadores de TiO_2 .

Reacciones de foto oxidación

Los procesos fotoquímicos pueden ser de fotooxidación o fotorreducción, pero ambas semi reacciones deben coexistir. A partir de la comprensión de los eventos individuales, es posible obtener información sobre cómo los portadores de carga, reactivos secundarios (por ejemplo, $\bullet\text{OH}$) y efectos térmicos se fusionan para influir en las reacciones fotocatalíticas sobre TiO_2 .

Alcoholes

Metanol: La fotooxidación del metanol produce oxidación directa e indirecta, dependiendo de la presencia de agua y de la concentración de O_2 , se detectaron radicales $\text{CH}_2\text{OH}\bullet$ y $\text{CHO}\bullet$ como resultado de la transferencia de huecos a partir de sitios superficiales de Ti-O^- seguido de transferencia de h^+ . **Etanol:** Los intermedios de superficie y/o liberados observados en fotooxidación de etanol incluyen acetaldehído y carboxilatos (acetato, formiato o sus correspondientes ácidos) (Henderson, 2011), e incluso el 1,1 - dietoxietano. **Otros alcoholes:** Los estudios mecanísticos sobre la fotooxidación de otros alcoholes sobre TiO_2 incluyen: 1-propanol, 1-butanol, t-butanol, fenoles y carbohidratos. De estos, la fotooxidación de fenol representa un ejemplo inusual de fotooxidación sobre TiO_2 , pero hay pocos estudios sobre los detalles mecanísticos de su fotooxidación. Los principales intermedios en la fotooxidación con fenol son catecol (1,2-dihidroxibenceno) e hidroquinona (1,4-dihidroxibenceno) (Schneider et al., 2014).

Aldehídos

Las fotorreacciones de formaldehído son difíciles de seguir porque los productos de reacción inmediatos se convierten rápidamente en productos gaseosos C1 (es decir, CO_2). Algunos estudios sobre la fotooxidación con acetaldehído en fase gaseosa sobre una superficie de TiO_2 apuntan al acetato como el producto de reacción inmediato. El hueco foto generado o el radical $\bullet\text{OH}$ reacciona con el acetaldehído abstrayendo un hidrógeno para formar un radical $\text{CH}_3\text{C}\bullet\text{O}$, luego el oxígeno ataca al radical $\text{CH}_3\text{C}\bullet\text{O}$ en condiciones ambientales para formar el radical peroxo inestable, este radical $\text{CH}_3(\text{CO})\text{OO}\bullet$ reacciona con otro acetaldehído generando ácido acético y radical $\text{CH}_3\text{C}\bullet\text{OCH}_3(\text{CO})\text{OOH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow 2\text{CH}_3(\text{CO})\text{OH}$ (Henderson, 2011).

Alcanos y alquenos

El problema de las reacciones de fotooxidación de alcanos y alquenos sobre TiO_2 es que estas moléculas no se unen fuertemente a las superficies de óxido. La fotooxidación del ciclohexano conduce inicialmente a ciclohexanol y ciclohexanona, pero no a ciclohexeno o productos de apertura de anillo. Los estudios de mecanismos de fotooxidación sobre otros alcanos y alquenos incluyen: metano, etileno, propano, propileno, isobuteno y heptano. Los estudios sobre el metano ilustran la interesante diversidad de la fotooxidación de alcanos. Así algunos investigadores han observado oxidación selectiva a metanol, acoplamiento de metilo a etano y reacciones de carboxilación (Henderson, 2011).

Aromáticos

El benceno, tolueno y policíclicos se han examinado en estudios de fotooxidación sobre TiO_2 . El fenol y el fenoxi unidos a la superficie son los productos de reacción inmediatos, así como hay evidencias de vías de oxidación mediadas por huecos que no pasan a través de fenol/fenoxi. También se han detectado pequeñas cantidades de alcohol bencílico (Chen et al., 2002), lo que sugiere que esta especie es una reacción intermedia entre tolueno y benzaldehído.

Ácidos carboxílicos

Ácido fórmico: La fotooxidación del formiato (a partir de ácido fórmico) sobre la superficie de TiO_2 no parece pasar por ningún producto intermedio superficial detectable antes de producir CO_2 (o CO_2^- en algunos casos) (Henderson, 2011), o por vías indirectas, tales como ataque radical $\bullet\text{OH}$, reacción de foto-Kolbe (Kraeutler & Bard, 1978). La foto descomposición de formiato restante evolucionó como gas CO_2 a través de reacciones mediadas por huecos directamente (Henderson, 2011). *Ácido acético:* Se ha propuesto mecanismos de foto descomposición para acetato adsorbido, uno mediado por huecos y otro mediado por $\bullet\text{OH}$. Se usó etiquetado isotópico para estudiar la reacción de foto oxidación del ácido acético. Estos autores observaron que el α -carbono se oxida exclusivamente a CO_2 y el β -carbono solo forma CH_4 y C_2H_6 y pasaron a través de intermedios de superficie (tales como metoxi, formaldehído y formiato) que conducen a CO_2 solo cuando el O_2 estaba presente (Nosaka et al., 1996). *Otros ácidos carboxílicos:* En algunos sistemas, el mecanismo parece ser el únicamente responsable de la reacción foto catalítica, por ejemplo, en el caso $\text{H}^+_{\text{vb}} + \text{MC} \rightarrow \bullet\text{MC}^+$, de la degradación foto catalítica del ácido fórmico, ácido acético y ácido oxálico. Tal mecanismo de transferencia directa de huecos se ha propuesto basándose en la evidencia experimental de sistemas semiconductores iluminados probados mediante la técnica de fluorescencia usando ácido tereftálico y yoduro. Otros ácidos carboxílicos interesantes para los que se han llevado a cabo estudios de fotoquímica mecánica sobre TiO_2 incluyen ácidos

ramificados de C3-C5, ácido esteárico, ácido benzoico y ácidos carboxílicos multifuncionales tales como el ácido glioxílico y el ácido salicílico (Schneider et al., 2016).

Halocarbonos

C1 halocarbonos: A pesar de tener sólo un centro de carbono, las reacciones de fototoxidación de CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 y CH_3Cl sobre TiO_2 son complejas. Se han observado una amplia variedad de productos de reacción e intermedios, incluyendo fosgeno, cloruro de formilo, CO , CO_2 , especies C1 más cloradas, fragmentos C1 no clorados (por ejemplo, formaldehído, metoxi) y C2 clorados. La formación de especies más cloradas (por ejemplo, CH_2Cl_2 a partir de fototoxidación con CH_3Cl) sugiere un mecanismo de propagación de radicales demostraron que los rendimientos cuánticos de formación de cloruros para la fotodegradación de CCl_4 en condiciones tanto aireadas como anaerobias superaban la unidad. *Tricloroetileno:* Esta molécula es quizás el halocarbono más ampliamente estudiado en la literatura de fotocatalisis de TiO_2 . Al igual que en el caso de los halocarbonos C1, la posibilidad de reacciones radicalarias da como resultado una química redox compleja para el tricloroetileno (TCE). Se ha detectado una amplia variedad de productos clorados C1 y C2, siendo el cloruro de dicloroacetilo el producto inmediato "directo" más frecuentemente observado de la fotoquímica TCE. Sin embargo, el mecanismo para la formación de este intermedio no está claro (Henderson, 2011). *Fluoro, bromo y yodo-hidrocarburos:* Las fotorreacciones de hidrocarburos bromados o yodados sobre TiO_2 difieren de las de los clorocarbonos en dos formas notables. En primer lugar, estas moléculas están abiertas tanto a los procesos de transferencia de electrones mediados por sustrato como a los eventos intramoleculares de fotoabsorción UV (mientras que los clorocarbonos sólo experimentan los primeros con fuentes UV típicas). En segundo lugar, las reacciones en cadena de radicales observadas para los hidrocarburos clorados no parecen ocurrir para los hidrocarburos bromados o yodados. Sin embargo, las similitudes con los clorocarbonos sí existen. Por ejemplo, encontró que la fotodegradación de CBr_4 , CHBr_3 y CH_2Br_2 sobre TiO_2 exhibía las mismas preferencias reductivas/oxidativas que las observadas para sus contrapartes cloradas (Calza et al., 2001).

Cetonas

Se usó espectroscopía EPR para estudiar la naturaleza del radical intermedio formado en las etapas iniciales de oxidación de acetona sobre TiO_2 irradiado con UV. En base a los resultados obtenidos, ellos propusieron un mecanismo basado en la formación del radical propanona (Attwood et al., 2003):



La radical propanona puede entonces reaccionar con oxígeno formando el radical peróxido de acuerdo con la reacción 15.



Moléculas orgánicas que contienen nitrógeno

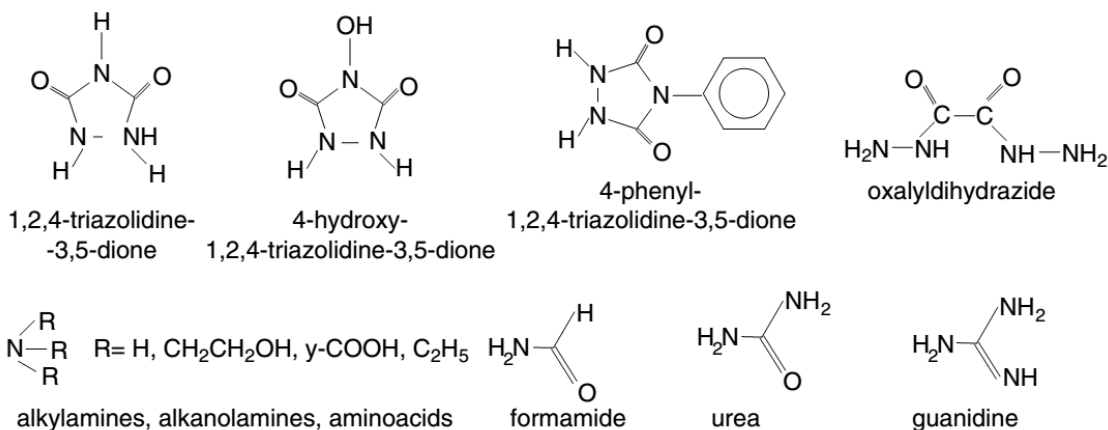
El nitrógeno constituye un elemento clave del ciclo de nutrientes, y forma parte de un gran número de compuestos antropogénicos, es decir, pesticidas, drogas y tintes, como ejemplo, el ion cianuro que es un contaminante industrial frecuente (Frank & Bard, 1977). Por lo tanto, es de gran interés conocer sobre cuál es el destino del nitrógeno en la mineralización de estos compuestos.

Calza et al. (2005), proporcionaron una visión general de la fotoquímica de compuestos orgánicos nitrogenados sobre superficies TiO_2 . Se espera que la mineralización de tales compuestos conduzca a la formación de gas N_2 , iones amonio y/o nitrato a través de vías foto-oxidativas y/o fotorreductivas. El nitrógeno de los compuestos orgánicos puede transformarse fotocatalíticamente en N_2 , $\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$ y/o nitritos y nitratos, cuya relación depende de las diferentes características de la estructura que contiene N.

Nitrógeno con enlaces simples: Dentro de esta clase de compuestos, hay moléculas que contienen enlaces N-N o C-N, con o sin H átomos extraíbles. La figura 10 muestra los representantes típicos de esta clase las estructuras.

Figura 10

Esquema de estructuras moleculares de los compuestos que contienen enlaces simples N-N y C-N



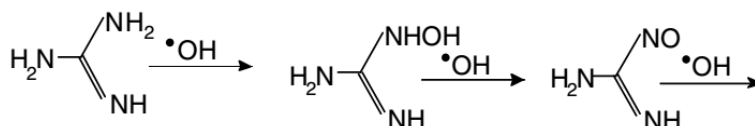
Fuente: Adaptado de Caza et al. (2005)

Las estructuras que contienen enlaces -NH-NH- son los derivados de la hidrazina y triazolidina (figura 10, fila 1). Este tipo de compuestos liberan N₂, NH₄⁺ y/o iones NO₃⁻, dependiendo de la estructura. Por ejemplo, los derivados de la hidracina, los grupos hidrazo se transforman principalmente en N₂ gaseoso (70%) y NH₄⁺ (aproximadamente 10%). Para los derivados de triazolidina, ocurrió liberación de N₂ en todos los casos, desde el inicio de la degradación. El residuo -NH-NH- se convierte principalmente en gas N₂, de acuerdo con lo que se observó en los derivados de la hidrazina. Para el caso de estructuras triazólicas (1,2,4-triazolidina-3,5-diona, 4-hidroxi-1,2,4-triazolidina-3,5-diona y 4-fenil 1,2,4-triazoli- 3,5-diona), el residuo -NH-NH- se transforma en N₂ (solo un 17% aproximadamente). Al considerar la relación entre los iones NH₄⁺ y NO₃⁻, aparece rápidamente el NH₄⁺ que NO₃ (Calza et al., 2005).

Estructuras sin hidrógeno extraíble: Para la urea y guanidina. La formación de NO₃⁻ podría ser alcanzada a través de la secuencia ilustrada en la figura 10, seguida de una secuencia de reacciones similares a las presentadas en la figura 11.

Figura 11

Esquema de la secuencia de formación del nitrato



Fuente: Adaptado de Calza et al. (2005)

La piridina se degrada produciendo intermedios alifáticos (1-5 átomos de C), todos ellos con grupos C=O, y siempre que el átomo de N subsista como una amida, siguiendo el esquema de la figura 11 con la formación de NH₄⁺ y NO₃⁻. En el caso del triclopir, el principal producto de degradación es el ion NH₄⁺. La ausencia de iones NO₃⁻ parece estar ligada al bajo estado de oxidación del nitrógeno (Calza et al., 2005). *Estructuras que contienen N=N:* El destino del nitrógeno de las estructuras que contienen N=N es similar a -NH-NH-. Aquí, se consigue una completa mineralización, con liberación de N₂ a partir de derivados de triazol desde el comienzo de la degradación, incluso en una cantidad más significativa (27%) que en el caso de los derivados triazolidínicos. La fotodegradación de estas estructuras heteroaromáticas está relacionada con la posición de nitrógeno en el heterociclo. Considerando la piridazina (OP), el residuo -N=N se convierte en gas N₂. No se formaron iones NH₄⁺ ni NO₃⁻ en la fotodegradación de OP incluso después de 10 h de irradiación, y el nitrógeno se convirtió estequiométricamente en gas N₂. En las degradaciones fotocatalíticas de colorantes azoicos se evidenció la formación de N₂ principalmente (Calza et al., 2005). *Estructuras que contienen C=N:* La pirimidina (MP)

y la pirazina (PP), que contienen $-N=C-N$, muestra una formación predominante de NH_4^+ ya una ligera cantidad de NO_3^- , para la pirimidina (5:1), para la PP (12:1), mientras que no se han detectado rastros de N_2 . *Nitrógeno con enlaces triples*: Frank & Bard (1977), investigaron el destino del ion cianuro, un contaminante bastante frecuente, en solución acuosa. Los huecos de la VB provocan la oxidación de CN^- a CON^- . La posterior oxidación del cianato podría conducir a la formación de NO_2^- (y finalmente al NO_3^-). *Óxido Nítrico*: No se ha informado de su fotooxidación a nitratos adsorbidos (Henderson, 2011).

Moléculas orgánicas que contienen azufre

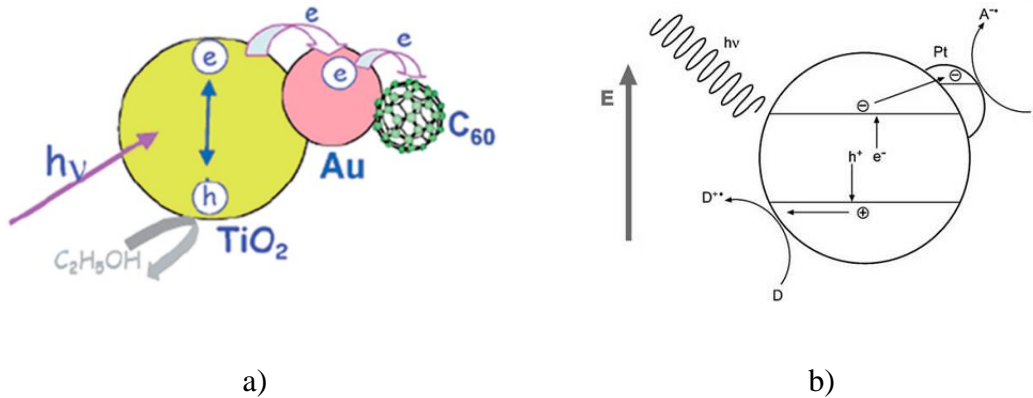
Se reportó la oxidación fotocatalítica de tres compuestos orgánicos de sulfuro (tioéteres); metil sulfuro de fenilo (MPS), sulfuro de bencil fenilo (BPS) y sulfuro de difenilo (dPS) utilizando una suspensión de fotocatalizador de dióxido de titanio (TiO_2) bajo irradiación de luz UV en acetonitrilo acuoso (5/95). Los resultados mostraron que el proceso se favorece en presencia de O_2 . De hecho, no observaron productos en presencia de O_2 atmosférico o flujo de Ar. Estos investigadores propusieron la formación de un intermedio catión radical sulfuro, luego se produce la hidrólisis de este radical para dar lugar la fotooxidación del intermedio $C_6H_5CH_2OH$ con formación de acetaldehído. La dimerización de 2 radicales tiilo formó disulfuros, y también es posible una recombinación alternativa de los radicales tiilo con oxígeno para formar dióxido de azufre y otros productos (Vosooghian & Habibi, 2007).

Rendimiento de materiales foto catalíticos

En procesos de descontaminación de agua se han usado fotocatalizadores dopados con iones de metales de transición. Por ejemplo, se contrastó la actividad fotocatalítica de nanopartículas de óxido mixto de TiO_2/Fe_2O_3 coloidales, en solución acuosa, con el contenido de Fe^{3+} (0,05 - 50%) y diámetros de partícula entre 4 y 6 nm (Schneider et al., 2014), con una suspensión de TiO_2 coloidal puro y se observó que la eficiencia de la degradación de un contaminante modelo de dicloroacetato (DCA) obtenido con las primeras partículas es siempre mayor que el de las segundas (Kisch, 2014). Se evidenció que la energía del intervalo de banda E_g disminuye con el aumento del contenido de Fe^{3+} y se espera una mejora en la absorción de fotones en el rango de la luz visible para el proceso fotocatalítico.

Figura 12

a) *Transferencia de fotoelectrones en Au/TiO₂ probado por un C₆₀/C₆₀. b) Destino de pares de e⁻/h⁺ en semiconductores platinizados*



Fuente: Adaptado de Schneider et al. (2014)

Otro método prometedor para aumentar la actividad fotocatalítica de las partículas semiconductoras de óxido metálico consiste en la deposición de catalizadores (metales nobles) en sus superficies (figura 12). Para evaluar su idoneidad en aplicaciones técnicas, tres fotocatalizadores de TiO₂ disponibles comercialmente, Degussa (Evonik-Degussa Airoxide) P25, Sachtleben Hombikat UV100 y Millennium (Crystal Global) PC50, fueron platinizados por un método de impregnación fotoquímica (0,5 y 1% en peso) (Schneider et al., 2014). Las actividades fotocatalíticas de estas muestras se determinaron utilizando tres compuestos diferentes: EDTA, 4- clorofenol (4-CP) y ácido dicloroacético (DCA). Se observó la mineralización total para 4-CP y DCA. En todos los casos, se encontró que la actividad fotocatalítica aumentaba con cantidades crecientes de Pt. No se observó relación entre la actividad fotocatalítica de las muestras de catalizador y sus propiedades físicas (área superficial, adsorción de contaminantes, absorción de luz). Los resultados relevantes de este estudio se muestran en la tabla 2. El mecanismo propuesto del proceso foto catalítico en presencia de Pt superficiales se ilustra en la figura 12b.

Tabla 2

Algunos fotocatalizadores con mejoras en su actividad foto catalítica

| Foto catalizador | Composición (p) | Morfología | Actividad foto catalítica ^a |
|--|------------------|------------|--|
| TiO ₂ /Fe ³⁺ mezcla coloidal | 0.05-50% | NP Ø 4-6nm | Mejorada (DCA) |
| TiO ₂ dopado con Fe ³⁺ | 0.5% Fe (átomos) | NP Ø 2-4nm | Φ=15% ^b (metanol) |

Tabla 2

Algunos fotocatalizadores con mejoras en su actividad foto catalítica (continuación)

| Foto catalizador | Composición (p) | Morfología | Actividad foto catalítica ^a |
|---|-----------------|---|---|
| impregnación | P25 0.5-1% Pt | NP Ø 14-21nm | ζ_0 de 8.13 a 21.22% (DCA) |
| fotoquímica con Pt en | UV100 0.5% Pt | NP Ø 14-21nm | ζ_0 de 12.6 a 42.71% (DCA) |
| TiO ₂ | PC50/0.5 % Pt | NP Ø 14-21nm | ζ_0 de 12.45 a 43.77% (DCA) |
| Revestimiento de TiO ₂ en vidrio borosilicato | | 100-160 mm tamaño de poro | ζ_0 =4% (Glucosa en agua) |
| TiO ₂ /Au nanocomposito | 1% Au | NP A 12 nm NP Au 20 nm | ζ_0 8-9% (metanol) |
| Pd/TiO ₂ estructura mesoporosa | 0.5% Pd | 0.42 cm ³ /g V poro NP Pd Ø 20nm | 2.5 veces mejor que Pd/Hombikat UV-100 (metanol) |

Notas: ^a Con respecto al TiO₂ coloidal puro. ^b Φ = rendimiento cuantico. ζ_0 eficiencia fotónica (ζ_0 =moléculas degradadas/fotones incidentes) pH=3.

Fuente: Schneider et al. (2014)

Potenciales aplicaciones

Los beneficios del uso de fotocatalizadores basados en TiO₂, tales como la generación de productos como CO₂, H₂O e iones inocuos para la salud humana y el medio ambiente, permite aplicarlo en diversos campos, como:

La descontaminación del agua

El incremento de la contaminación del agua por compuestos orgánicos (colorantes, fármacos, solventes y otros compuestos) derivados de muchas actividades humanas industriales, agrícolas y urbanas, es de gran preocupación. La gran mayoría de estos compuestos son contaminantes orgánicos persistentes. Inclusive, se han detectado este tipo de contaminantes en los ríos, lagos, océanos e incluso en agua potable. Esto constituye un grave problema de salud ambiental principalmente debido a su toxicidad y posibles efectos peligrosos para la salud (carcinogenicidad, mutagenicidad y bactericidad) en organismos vivos, incluyendo los seres humanos. Los métodos actuales de tratamiento de aguas residuales basados en procesos de oxidación incluyen tratamientos fisicoquímicos, biológicos, químicos y electroquímicos. Pero ninguna estrategia en remediación de aguas residuales se puede aplicar en todos los casos, debido a naturaleza, concentración, y sobre todo a la muy diversa composición de los residuos industriales que contienen una mezcla compleja de compuestos orgánicos e inorgánicos (Blake, 2001).

Existen tecnologías de oxidación avanzada y procesos de oxidación avanzada. Estos tienen un alto potencial como una de las tecnologías más prometedoras en el tratamiento de aguas contaminadas por productos orgánicos recalcitrantes provenientes de industrias químicas, agroquímicas, textiles, de pintura, etc., los procesos de oxidación avanzada que usan la luz pueden ser de dos tipos de fotólisis y fotocátalisis.

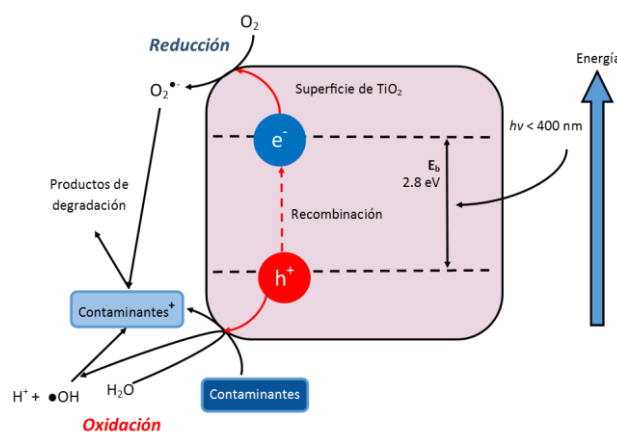
En Procesos de tecnología de oxidación avanzada (POA)

El radical $\bullet\text{OH}$ es el segundo oxidante más fuerte conocido después del flúor, mostrando un alto potencial de reducción estándar $E^\circ(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,80 \text{ V (SHE)}$ y constantes de velocidad de reacción para varios contaminantes en el orden de 10^6 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Oturán & Aaron, 2014), por tanto, es capaz de descomponer compuestos orgánicos a compuestos relativamente inocuos como CO_2 , H_2O y/o HCl (Lee & Park, 2013). El radical $\bullet\text{OH}$ tiene una vida muy corta, unos pocos nanosegundos en agua, que se auto elimina rápidamente del sistema de tratamiento. Los sistemas AOPs más comunes son los químicos, fotoquímicos y sistemas fotocatalíticos como el de H_2O_2 con radiación UVC ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), ozono y ozono basado en procesos (O_3 , O_3/UVC , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UVC}$), dióxido de titanio basado en procesos (TiO_2/UV y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$) y métodos de basado en la reacción de Fenton (Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)) (García-Segura & Brillas, 2017).

La fotorreducción, la fotooxidación y la adsorción ocurren en o cerca de la superficie de la partícula como se muestra en la figura 13. La irradiación con luz en el rango UV sobre las partículas de semiconductor tales como TiO_2 genera pares de e^-/h^+ como se describió anteriormente.

Figura 13

Ilustración esquemática de la eliminación de contaminantes mediante la formación de portadores de carga fotoinducidos (e^-/h^+) en superficies de partículas de TiO_2

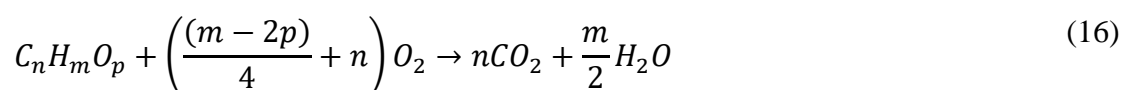


Fuente: adaptado de Lee & Park (2013)

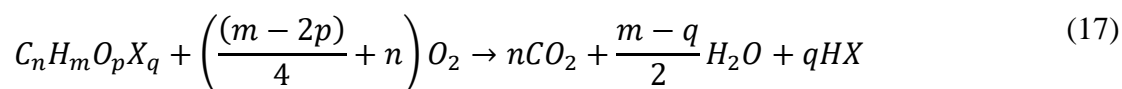
Detoxificación de contaminantes presentes en el agua

En general, los tipos de compuestos que se han degradado usando fotocatalisis con TiO_2 , son: alcanos, haloalcanos, alcoholes alifáticos, ácidos carboxílicos, alquenos, compuestos aromáticos, haloaromaticos, polímeros, tensioactivos, herbicidas, pesticidas y colorantes (Moreno, 2016).

La ecuación 24 muestra los productos de foto-degradación de un compuesto orgánico de fórmula general $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p$:



En el caso de compuestos orgánicos que contienen halógenos, la ecuación 25 muestra la formación del haluro correspondiente:



Para el caso de compuestos que contienen azufre, la ecuación 26 muestra la recuperación del azufre como sulfato:



Mineralización total de contaminantes

Para verificar la estequiometría de las ecuaciones 16-18 se debe realizar un correcto balance de masas. La velocidad de mineralización se puede determinar monitoreando los compuestos inorgánicos producidos como el CO_2 , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y PO_4^{3-} (Moreno, 2016). Cuando los compuestos orgánicos se fotodegradan, se incrementan las concentraciones de iones inorgánicos y CO_2 , y también puede producir un incremento de la concentración de iones H^+ , produciendo una reducción del pH.

En general la degradación de moléculas aromáticas es marcadamente lenta. Hasta ahora la ausencia de mineralización total se ha observado solamente en el caso de herbicidas s-triazina, para la cual el producto final obtenido fue 1,2,5-triazina-2,4,6 trihidroxi(ácido cianurico), que no es tóxico. Esto se debe a la gran estabilidad del núcleo triazina, resistente a métodos de oxidación. Las moléculas que contienen cloro se mineralizan fácilmente con liberación del ion Cl^- en la solución. Las moléculas que contienen nitrógeno se mineralizan produciendo N_2 y iones NH_4^+ y NO_3^- y. Los iones amonio son relativamente estables y la proporción depende principalmente del grado de oxidación inicial del nitrógeno y el tiempo de irradiación. Los contaminantes que contienen azufre

se mineralizan liberando iones SO_4^{2-} . los pesticidas organofosforados producen iones PO_4^{3-} . sin embargo los iones fosfato en el rango de pH usado permanecen absorbidos en el TiO_2 (Moreno, 2016).

Mejora del rendimiento cuántico mediante oxidantes adicionales

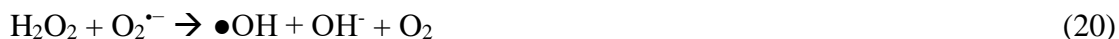
Uno de los problemas más importantes de la fotocatalisis es la recombinación de e^-/h^+ , que, en ausencia de aceptores de electrones apropiados, se vuelve tremendamente ineficiente, limitando el rendimiento cuántico. El oxígeno es una alternativa en muchas aplicaciones para este propósito, pero añadir oxígeno como oxidante produce una baja eficiencia en la mineralización (1 al 5%).

Una estrategia para inhibir la recombinación de e^-/h^+ es añadir aceptores irreversibles de electrones a la reacción. La adición de otras especies oxidantes puede tener algunos efectos: Incrementar el número de electrones atrapados y consecuentemente evitar la recombinación, generar más $\bullet\text{OH}$ y otras especies oxidantes, incrementar la velocidad de oxidación de los compuestos intermediarios y evitar problemas causados por la baja concentración de oxígeno

Peróxido de hidrógeno: El peróxido de hidrógeno es el candidato obvio, este puede incrementar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos y ha sido probado con un gran número de compuestos. El peróxido de hidrógeno reacciona con los electrones de la banda de conducción para generar $\bullet\text{OH}$, que son requeridos para la foto mineralización de contaminantes orgánicos.



Las siguientes reacciones pueden producir también $\bullet\text{HO}$ (la reacción 28 requiere $\lambda=300\text{nm}$, que no ocurre en la irradiación solar).



Sin embargo, si la concentración del contaminante es baja, el peróxido de hidrógeno puede inhibir la velocidad de degradación, y si la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el contaminante es alta, ocurre lo mismo, esto se puede explicar a través de la cinética de Langmuir-Hinshelwoold y la adsorción competitiva.

Persulfato: El persulfato puede ser un agente oxidante beneficioso en la desintoxicación fotoctalítica porque este se forma la reacción con los electrones fotogenerados del semiconductor (e^-_{cb}). Además, puede atrapar a los electrones fotogenerados y generar $\bullet\text{OH}$. El anión radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) es un oxidante muy fuerte ($E^0 = 2.6 \text{ V}$) y se

involucra en al menos tres modos de reacción con los compuestos orgánicos: de abstracción de un átomo de hidrógeno de un carbono saturado, y añadiendo este a un carbono no saturado o aromáticos, y al eliminar un electrón de aniones carboxilato y de ciertas moléculas neutras. *Otros oxidantes*: algunos otros compuestos ayudan a mejorar la velocidad de reacción fotocatalítica, los más usuales son: IO_4^- , ClO_3^- , BrO_3^- , HSO_5^- .

Métodos analíticos recomendados

Se puede realizar un análisis del rendimiento de los procesos foto catalíticos basados en TiO_2 , usando en los siguientes enfoques:

Determinación de contaminantes originales: Los análisis deben garantizar el ajuste de balance masas de la descomposición fotocatalítica con los datos analíticos. Esto permitirá determinar si los compuestos orgánicos no han desaparecido en de alguna otra manera (por ejemplo, por evaporación, adsorción en el reactor, o adsorción en el catalizador) en la fotocatalisis. La cromatografía líquida (HPLC) con detección de UV es el método de elección para el análisis de muestras de tratamiento fotocatalítico, ya que permite la inyección directa de la muestra acuosa en la columna analítica, evitando la necesidad de extracción previa (Colmenares & Xu, 2016).

Mediciones de mineralización (TOC): El carbono orgánico total (TOC) se analiza en experimentos de degradación de fotocatalisis por las siguientes razones (i) La dificultad de identificar todos los productos intermedios generados durante el fotodecomposición, (ii) la determinación del CO_2 producido debe ser estequiométricamente concordante con el carbono orgánico presente al principio en la molécula orgánica y (iii) los análisis proporcionan una forma confiable, sencilla y rápida de establecer el balance de masa en cualquier momento, para tener una idea de la cantidad restante de productos intermedios y verificar los métodos de extracción y análisis de los productos intermedios (Colmenares & Xu, 2016).

Aguas residuales reales: Se ha encontrado una buena eliminación del color y/o reducción de la DQO en tiempos relativamente cortos para agua de río contaminada con ácido húmico usando películas finas de Ti/TiO_2 , en aguas residuales de industrias farmacéuticas usando películas finas de Ni/TiO_2 y nanotubos de carbono, lixiviados de rellenos sanitarios usando Cu/N-TiO_2 y aguas residuales de textiles usando una película delgada Ti/TiO_2 con Pt y con nanotubos de Ti/TiO_2 (Cardoso et al., 2016). Se reportó el 65% de remoción de sulfametoxazol (SMX) durante un paso biológico en un tratamiento convencional de aguas residuales (Carballa et al., 2004). Se reportó también que más del 90% de 100 ppm de SMX y trimetoprim (TMP) fue descompuesto por fotocatalisis con TiO_2 irradiado con luz UV (Abellán et al., 2009). Muchos estudios reportaron la eliminación efectiva de actividad antibacteriana residual durante tratamientos fotocatalíticos con varios antibióticos en mezclas en un ambiente acuático real; debido al

efecto sinérgico entre los diferentes antibióticos, la actividad antibacteriana residual total podría persistir inclusive después del tratamiento fotocatalítico (Isidori et al., 2005).

Ventajas de los procesos de oxidación avanzada

(i) La potencial capacidad de llevar a cabo una mineralización completa de los contaminantes orgánicos y/o la oxidación de compuestos orgánicos hasta CO_2 e iones correspondientes. (ii) Los $\bullet\text{OH}$ formados en las reacciones foto-inducidas tienen una alta reactividad con la mayoría de los compuestos orgánicos, lo que resulta importante para evitar la formación de productos intermedios o subproductos potencialmente tóxicos. (iii) Entre los compuestos orgánicos más importantes que se pueden degradar a través de procesos de fotocatálisis son: las dioxinas, bifenilos policlorados (PCBs), disolventes, pesticidas, colorantes entre otros. (iv) La posibilidad de que las sustancias contaminantes se eliminan en un único proceso sin necesidad de ser extraídos previamente del medio en el que se encuentran disueltas. (v) Las reacciones de fotocatálisis en los AOP se pueden realizar a temperatura ambiente. (vi) Y la ventaja principal al usar fotocatalizadores de TiO_2 es que son muy estables, no tóxicos, barato, bajo consumo energético del proceso, bajo costo del material foto catalizador, por lo tanto, amigables con el ambiente.

Conclusiones

- El uso de TiO_2 solo como fotocatalizador ha demostrado que solamente absorbe el 4% de la irradiación en el espectro de la luz visible necesaria para procesos fotocatalíticos, por ende, todos los esfuerzos están orientados a mejorar la eficiencia cuántica de fotocatalizadores basados en TiO_2 .
- El uso de la fotocatálisis en procesos de degradación de compuestos orgánicos usando TiO_2 conduce a la formación de CO_2 , H_2O y otros iones prácticamente inocuos tanto para la salud de las personas y del medio ambiente.
- El mejoramiento de las propiedades fotocatalíticas por diversos métodos como la adición de colorantes, el dopaje con metales y no metales y cambios en la morfología del catalizador, han conducido a mejorar la absorción de luz en el espectro visible y por lo tanto en la mejora de la eficiencia de los procesos fotocatalíticos usando TiO_2 .
- La aplicación de la fotocatálisis con TiO_2 en la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso, tiene mucho potencial en procesos de detoxificación y descontaminación de aguas residuales industriales, produciendo residuos no tóxicos, de bajo consumo de energía, económicas y amigables con el medio ambiente.
- Nuevos avances direccionan a nuevas aplicaciones como el tratamiento de aguas contaminadas con residuos radiactivos, en la generación de H_2 con alta eficiencia, y en la desinfección de aguas residuales.

Conflicto de intereses

No se han detectado conflictos de intereses.

Referencias bibliográficas

- Abellán, M. N., Giménez, J., & Esplugas, S. (2009). Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim. *Catalysis Today*, 144(1–2), 131-136. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.051>
- Al-Ekabi, H., & Serpone, N. (1988). Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(20), 5726-5731. <https://doi.org/10.1021/j100331a036>
- Ameta, R., & Ameta, S. C. (2016). *Photocatalysis: Principles and applications*.
- Attwood, A., Edwards, J., Rowlands, C., & Murphy, D. (2003). Identification of a Surface Alkylperoxy Radical in the Photocatalytic Oxidation of Acetone/O₂ over TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(11), 1779-1782. <https://doi.org/10.1021/JP022448N>
- Beltrán, A., Gracia, L., & Andrés, J. (2006). Density Functional Theory Study of the Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(46), 23417-23423. <https://doi.org/10.1021/jp0643000>
- Blake, D. (2001). *Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air—Update number 4 to October 2001*.
- Calza, P., Minero, C., Hiskia, A., Papaconstantinou, E., & Pelizzetti, E. (2001). Photocatalytic transformations of CCl₃Br, CBr₃F, CHCl₂Br and CH₂BrCl in aerobic and anaerobic conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29(1), 23-34. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00188-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00188-0)
- Calza, P., Pelizzetti, E., & Minero, C. (2005). The fate of organic nitrogen in photocatalysis: An overview. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(7-8), 665-673. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-1626-7>
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llopart, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., & Ternes, T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics, and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38(12), 2918-2926. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.029>

- Cardoso, J. C., Bessegato, G. G., & Boldrin Zanoni, M. V. (2016). Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. *Water Research*, 98, 39-46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.004>
- Chen, J., Eberlein, L., & Langford, C. H. (2002). Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 183-189. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00041-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00041-2)
- Colmenares, J. Carlos., & Xu, Y.-Jun. (2016). *Heterogeneous photocatalysis: From fundamentals to green applications*. Springer.
- Ertl, G., Knözinger, H., & Weitkamp, J. (1997). *Handbook of heterogeneous catalysis*. VCH.
- Frank, S. N., & Bard, A. J. (1977). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *Journal of the American Chemical Society*, 99(1), 303-304. <https://doi.org/10.1021/ja00443a081>
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- García-Segura, S., & Brillas, E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 31, 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005>
- Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12R), 8269-8285. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>
- Henderson, M. A. (2011). A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*, 66(6-7), 185-297. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2011.01.001>
- Herrmann, J. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115-129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Pascarella, L., & Parrella, A. (2005). Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. *Science of The Total Environment*, 346(1-3), 87-98. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.017>

- Kisch, H. (2014). *Semiconductor photocatalysis: Principles and applications*.
- Kraeutler, B., & Bard, A. J. (1978). Heterogeneous photocatalytic synthesis of methane from acetic acid—New Kolbe reaction pathway. *Journal of the American Chemical Society*, *100*(7), 2239-2240. <https://doi.org/10.1021/ja00475a049>
- Lee, G. D., & Falconer, J. L. (2000). Transient measurements of lattice oxygen in photocatalytic decomposition of formic acid on TiO₂. *Catalysis Letters*, *70*(3/4), 145-148. <https://doi.org/10.1023/A:1018889301980>
- Lee, S.-Y., & Park, S.-J. (2013). TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *19*(6), 1761-1769. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.012>
- Moreno, R. S. (2016). *Plataforma Solar de Almería, Annual Report 2016*.
- Nosaka, Y., Koenuma, K., Ushida, K., & Kira, A. (1996). Reaction Mechanism of the Decomposition of Acetic Acid on Illuminated TiO₂ Powder Studied by Means of *in Situ* Electron Spin Resonance Measurements. *Langmuir*, *12*(3), 736-738. <https://doi.org/10.1021/la9509615>
- Oturan, M. A., & Aaron, J.-J. (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *44*(23), 2577-2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>
- Pelaez, M., Nolan, N., Pillai, S., Seery, M., Falaras, P., Kontos, A., Dunlop, P., Hamilton, J., Byrne, J., O'Shea, K., Entezari, M., & Dionysiou, D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, *125*, 331-349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
- Rodríguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (2007). El fotocatalizador: Síntesis, propiedades y limitaciones. En Proyecto SOLWATER Comisión Nacional de Energía Atómica (Ed.), *Posibilidades para la provisión de agua segura usando nuevas tecnologías* (pp. 135-152).
- Schneider, J., Bahnemann, D., Ye, J., Puma, G., & Dionysiou, D. (2016). *Photocatalysis: Fundamentals and perspectives*.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and

Materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919-9986.
<https://doi.org/10.1021/cr5001892>

Vosooghian, H., & Habibi, M. H. (2007). Photooxidation of Some Organic Sulfides under UV Light Irradiation Using Titanium Dioxide Photocatalyst. *International Journal of Photoenergy*, 89759(7). <https://doi.org/10.1155/2007/89759>



El artículo que se publica es de exclusiva responsabilidad de los autores y no necesariamente reflejan el pensamiento de la **Revista Ciencia Digital**.



El artículo queda en propiedad de la revista y, por tanto, su publicación parcial y/o total en otro medio tiene que ser autorizado por el director de la **Revista Ciencia Digital**.



Indexaciones

