

Fotoelectrooxidación de compuestos orgánicos con adsorción fuerte sobre TiO₂: Formulación de un modelo cinético

Photoelectrooxidation of organic compounds strongly adsorbed on TiO₂: Formulation of a kinetic model

DAVID CARVAJAL ^{1,*}, RONALD VARGAS ¹, CARLOS BORRÁS ¹,
JORGE MOSTANY ¹, BENJAMÍN R. SCHARIFKER ^{1,2}

¹Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

²Universidad Metropolitana, Terrazas del Ávila, Caracas 1070, Venezuela

*david5carvajal@gmail.com

RESUMEN

La degradación de compuestos orgánicos sobre TiO₂ es un proceso de oxidación avanzada que ha sido utilizado durante varias décadas, pero dicho proceso es complejo y no se ha comprendido en su totalidad. Los modelos cinéticos que intentan explicar los resultados del fenómeno fotocatalítico son el modelo de Langmuir-Hinshelwood y el modelo directo-indirecto. El primero, por su simpleza matemática, resulta muy utilizado para ajustar los resultados experimentales; fue teorizado para representar la cinética de procesos de catálisis heterogénea, pero no ofrece detalles sobre la gran variedad de etapas involucradas en los procesos de degradación fotocatalítica; y el segundo involucra una descripción mecanística detallada del fenómeno fotocatalítico, pero no toma en cuenta la oxidación de los estados adsorbidos con los radicales libres OH• como paso determinante. En el presente trabajo se plantea un modelo cinético para la fotoelectrooxidación de compuestos orgánicos complejos que presentan adsorción fuerte (desplazamiento de moléculas del solvente). Se partió de los datos experimentales de la fotoelectrooxidación del compuesto modelo *p*-nitrofenol sobre electrodos de TiO₂, variando la concentración del compuesto orgánico y potencial aplicado. Posteriormente, se plantearon las reacciones que definen el mecanismo, obteniendo un sistema de ecuaciones diferenciales lineales y resolviendo por aproximación del estado estacionario; finalmente se obtuvo una primera aproximación a una ley de velocidad que vincula la fotocorriente (velocidad de reacción) con la cobertura del compuesto orgánico adsorbido sobre el semiconductor.

Palabras Claves: Adsorción fuerte, fotoelectrooxidación, modelo cinético, TiO₂.

ABSTRACT

The degradation of organic compounds with TiO₂ has been used for several decades, but the process is complex and not fully understood. The models that attempt to explain the results of the photocatalytic phenomena are the Langmuir-Hinshelwood and the direct-indirect model. The first by its mathematical simplicity is widely used to fit the experimental results; it was theorized to represent the kinetics of heterogeneous catalysis processes, but does not consider the specific processes that occurs during the heterogeneous photocatalysis. The second involve a detailed mechanistic description of the photocatalytic phenomena, but does not take into account the oxidation of the adsorbed states with the OH• radicals. In this work, we propose a kinetic model for photoelectrooxidation of organic compounds that present strong adsorption. TiO₂ photoelectrooxidation data for a model compound (*p*-nitrophenol) varying the applied potential and the initial concentration of the organic compound have been acquired, and then the elemental steps that defined the pathways were raised. After solving the differential equations using the steady-state approximation, a first approach to a rate law that links the photocurrent (reaction rate) with the coverage of adsorbed organic compound on the semiconductor was obtained.

Keywords: Kinetic model, photoelectrooxidation, strong adsorption, TiO₂.

INTRODUCCIÓN

El proceso de fotocátalisis heterogénea basada en TiO_2 se ha utilizado ampliamente para degradar diferentes tipos de contaminantes ambientales [1], para describir el fenómeno se ha empleado el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, éste en su forma lineal permite obtener la constante de adsorción del compuesto orgánico sobre el TiO_2 y la constante cinética de oxidación por reacción superficial del compuesto adsorbido con los radicales hidroxilos fotogenerados. Dicho modelo es funcional y de fácil manejo matemático, sin embargo, no fue desarrollado para sistemas fotocatalíticos, por tanto no permite predecir el nexo entre la velocidad de la oxidación con la intensidad de iluminación del sistema [2-3]. Otra falla que se debe resaltar es que el modelo no representa unívocamente el mecanismo de oxidación de un compuesto orgánico genérico. Turchi y Ollis [2] demostraron que se puede llegar a la expresiones equivalentes a la ecuación de Langmuir-Hinshelwood a través de varios mecanismos, en los cuales se plantea que la reacción de oxidación del compuesto orgánico puede ocurrir según alguno de los siguientes cuatro casos: 1) que el $\text{OH}^\bullet$ y la molécula orgánica estén ambos adsorbidos sobre el semiconductor; 2) que ambos estén en solución; 3) que el $\text{OH}^\bullet$ esté adsorbido y el compuesto orgánico en solución ó 4) que el compuesto orgánico esté adsorbido y el $\text{OH}^\bullet$ en solución. En los cuatro mecanismos se tomaron en cuenta las reacción básicas, tales como: la separación de portadores de carga, la recombinación de portadores de carga, la adsorción de moléculas de agua y moléculas del compuesto orgánico, la formación de radicales $\text{OH}^\bullet$ y la formación de los radicales $\text{O}_2^{\bullet-}$. Posteriormente Ollis [3] planteó a la comunidad científica una interrogante sobre la hipótesis que presenta el modelo de Langmuir-Hinshelwood en su aplicación a sistemas fotocatalíticos, pues describe un proceso químico donde ocurre un equilibrio de adsorción rápido seguido de un paso de reacción superficial lento. Por tanto, Ollis argumenta que el establecimiento de dicho equilibrio no puede generalizarse durante un proceso dinámico con oxidación de moléculas orgánicas de estructura química relativamente compleja, señala que una hipótesis más acertada sería el establecimiento de un estado estacionario. Sin embargo, a pesar de estos planteamientos, muchos investigadores han usado la función de Langmuir-Hinshelwood pues describe adecuadamente la tendencia del proceso [4], además en aplicaciones bajo iluminación solar directa, los datos cinéticos suelen ser normalizados a intensidad de radiación constante, ocasionando así, que dicho modelo sea una buena primera aproximación al comportamiento experimental.

En 2007 Monllor-Satoca y colaboradores [5] desarrollaron un modelo fotocatalítico para explicar la fotooxidación de compuestos orgánicos con adsorción y sin adsorción bajo la suposición de que la formación de los radicales $\text{OH}^\bullet$ en TiO_2 es inviable, debido a que el potencial asociado a los niveles de energía de los orbitales llenos de las moléculas de agua adsorbidos en el fotocatalizador, es mucho menor que el potencial de la banda de valencia del TiO_2 . Por eso sólo los estados superficiales intrínsecos O_s^{2-} pueden atrapar los huecos fotogenerados. Por otro lado, utilizan los términos directo e indirecto para caracterizar las transferencias electrónicas entre el semiconductor y el compuesto orgánico. En términos sencillos la transferencia electrónica es directa si los huecos fotogenerados (h_ν^+) reaccionan con el compuesto orgánico e indirecta si son las trampas superficiales (h_s^+) las que reaccionan con dicho compuesto; si la molécula orgánica objetivo se adsorbe fuertemente sobre el fotocatalizador, reaccionará con los huecos por el contrario, si se adsorbe débilmente reaccionará con las trampas superficiales. Posteriormente, en el año 2014 Montoya y colaboradores [6] escribieron otro artículo acerca de la teoría del modelo directo-indirecto, profundizando sobre cómo se ve afectado el equilibrio adsorción-desorción del compuesto orgánico cuando la intensidad de iluminación resulta ser una variable del experimento,

además de presentar el caso en el cual tanto la transferencia directa como la indirecta se desarrollan de forma paralela.

Liu y colaboradores [4] concluyen en su publicación que por los momentos los dos modelos más exitosos que se utilizan para la representación de los fenómenos fotocatalíticos producidos en el TiO_2 son: el modelo de Langmuir-Hinshelwood y el modelo directo-indirecto. El primero no toma en cuenta los diferentes sucesos que ocurren a nivel microscópico pero por su simplicidad matemática es una manera fácil y sencilla de ajustar los datos experimentales, permitiendo establecer conclusiones rápidas y asertivas sobre la eficiencia global del proceso fotocatalítico. El segundo toma en cuenta de manera rigurosa el mecanismo de transferencia electrónica que ocurre en la interfase semiconductor-electrolito, pero resulta demasiado complicado para ser implementado y obtener análisis satisfactorios en las prácticas típicas asociadas a esta tecnología.

Por otro lado, también se ha planteado asistir el proceso fotocatalítico basado en electrodos de TiO_2 con la aplicación de una condición eléctrica, que permita acelerar la velocidad de las reacciones redox involucradas, así como, disminuir la recombinación de los portadores de carga por colección de electrones fotogenerados en un sistema electroquímico, en este caso el proceso suele denominarse fotoelectrocatalisis [7]. En este campo también se tienen muchas explicaciones que aportar ya que los resultados cinéticos y su racionalización en modelos son muy escasos; la predicción del comportamiento de la fotocorriente en el sistema resulta de interés para representar los resultados experimentales y conocer la influencia de los parámetros de operación, para así, poder diseñar, operar y controlar reactores fotoelectrocatalíticos de manera eficiente.

Mandelbaum y colaboradores [8], así como, Villarreal y colaboradores [9], se han dado a la tarea predecir el comportamiento de la fotocorriente en presencia de compuestos orgánicos. Los primeros utilizaron como objetivo la fotoelectrocatalisis de metanol, el modelo que plantearon concordó con los datos experimentales de fotocorriente, esto bajo la hipótesis de que el agente responsable de la oxidación es el ataque de los radicales $\text{OH}^\bullet$ generados en la interfase; como resultado determinaron las constantes de reacción para cada uno de los pasos elementales que plantearon en la fundación del modelo. Los segundos autores estudiaron la fotoelectrocatalisis de metanol y ácido fórmico, para ello consideraron la hipótesis de que el primero no presenta adsorción significativa y el segundo presenta adsorción débil sobre TiO_2 ; su planteamiento determinó que la fotocorriente de la oxidación de compuestos orgánicos es proporcional a la intensidad de la radiación cuando ocurre adsorción débil, y proporcional al cuadrado de la intensidad de radiación cuando no presentan adsorción significativa. Uno de los señalamientos que se puede realizar es que en ambos trabajos se fundaron modelos cinéticos basándose en compuestos orgánicos de estructura molecular sencilla y, si bien es cierto que los mismos no representan una seria amenaza para el ambiente, su oxidación resulta útil en conversión electroquímica de energía en celdas de combustibles fotocatalíticas [10].

Ahora bien, cuando se trabaja con compuestos orgánicos de estructura molecular más compleja (compuestos fenólicos, colorantes, pesticidas y otros), generalmente las propiedades de adsorción empiezan a ser determinantes, las mismas pueden alterar significativamente la dinámica en la interfase semiconductor-electrolito. Experimentos recientes realizados por Núñez y colaboradores [11] ponen en evidencia que el comportamiento fotoelectroquímico depende de la estructura molecular de los compuestos orgánicos adsorbidos en la interfase. En sus ensayos observaron que al interrumpir la irradiación de electrodos de TiO_2 modificados con benzaldehídos *p*-sustituidos, el decaimiento de potencial a circuito abierto resulta

correlacionado con la actividad fotocatalítica cuando se usa el catalizador modificado de la misma forma para la degradación de otros compuestos orgánicos contaminantes en solución. Por tanto, considerar los aspectos de la interfase asociados a los fenómenos de adsorción en la cinética del proceso fotoelectrocatalítico, resulta relevante para entender, representar, diseñar y operar reactores de descontaminación ambiental de forma eficiente.

En este trabajo se tomó como compuesto orgánico modelo el *p*-nitrofenol, el cual es un contaminante ambiental representativo usado en las industrias de resinas, explosivos, pigmentos, pesticidas, fármacos, petroleras y de carbón [12]. Se investigó su oxidación sobre electrodos de TiO₂ variando su concentración y el potencial aplicado, esto con el fin de obtener las bases experimentales para formular un modelo matemático que prediga el comportamiento experimental cuando hay adsorción fuerte (adsorción con desplazamiento de moléculas de solvente) durante la fotoelectrocatalisis, para posteriormente enlazar los resultados a los casos fotocatalíticos, debido a que la corriente es proporcional a la velocidad de reacción, como lo señalan las leyes de Faraday.

PARTE EXPERIMENTAL

Se realizaron voltametrías de barrido lineal y cronoamperometrías usando un Potenciostato/Galvanostato marca Autolab modelo PGSTAT302N, sobre electrodos de TiO₂ formados por la técnica de anodización a altos campos [13], los cuales resultaron en una película delgada de TiO₂ con espesor estimado en 74(+/-10) nm [14]. Para obtener los datos de fotocorriente en función de la cantidad adsorbida del compuesto orgánico y la intensidad de radiación, se colocaron soluciones que contenían diferentes concentraciones de *p*-nitrofenol (0; 0,01; 0,1; 1; 2 y 5 ppm respectivamente) y buffer de fosfato 0,1 M a pH 6,60 y 0,1 M de Na₂SO₄, en un sistema electroquímico de tres electrodos (electrodo de trabajo: TiO₂, electrodo de referencia: electrodo normal de hidrógeno (NHE, por sus siglas en inglés) y contraelectrodo: platino de alta área superficial), luego se realizaron voltametrías lineales bajo iluminación y en experimentos independientes se llevaron a cabo cronoamperometrías bajo iluminación a diferentes potenciales. Las voltametrías fueron realizadas a una velocidad de 20 mV/s desde un potencial de -0,15 V hasta 2,5 V (vs. NHE) y las conoamperometrías se realizaron a diferentes potenciales: 0,5; 1; 1,5; 2 y 2,5 V (vs. NHE) durante un tiempo de 200 s. En estos experimentos se utilizó un simulador solar marca Solar Light Co. modelo LS1000-02 provisto de una lámpara de xenón y un simulador solar de marca Oriel NewPort modelo 67005 para irradiar el electrodo de trabajo a una intensidad de iluminación de 190 W/m² y 380 W/m² respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se puede observar las respuestas en las voltametrías de barrido lineal bajo iluminación al cambiar la concentración de *p*-nitrofenol. La señal de corriente medida es debida a la oxidación del agua y la oxidación del *p*-nitrofenol. A bajas concentraciones del compuesto orgánico las fotocorrientes aumentan de forma representativa con el potencial, pues la formación de portadores de carga ocurre por la radiación incidente promoviendo los procesos de oxidación, a potenciales mayores se observa que el crecimiento de la corriente se vuelve asintótico, debido a que la radiación incidente permite generar una cantidad limitada de huecos responsables de los procesos primarios de oxidación. Para concentraciones de *p*-nitrofenol superiores el escenario descrito resulta inhibido apreciablemente; por tanto, se

puede considerar que el aumento de la concentración del compuesto orgánico trae consigo adsorción con desplazamiento de moléculas de agua sobre la superficie del electrodo, la baja cobertura de moléculas de agua se traduce en menor cantidad de radicales hidroxilos formados para atacar al compuesto orgánico adsorbido, el cual podría oxidarse con menor número de electrones transferidos.

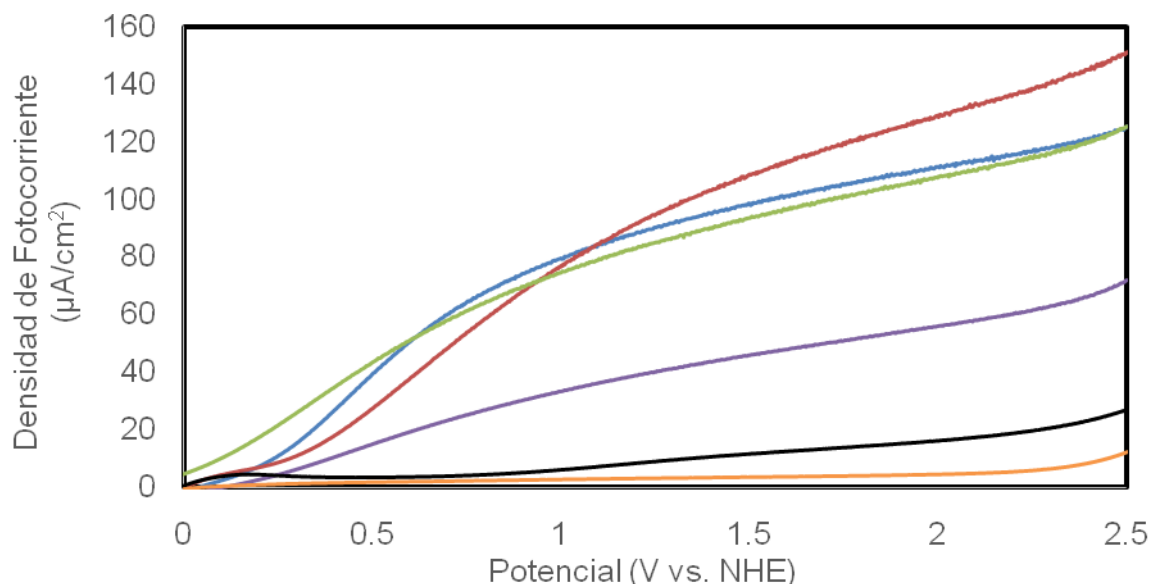


Figura 1. Voltametrías lineales a 20 mV/s de la interfase TiO_2 - *p*-nitrofenol. Electrolito: buffer de fosfato 0,1 M a pH 6,60 y Na_2SO_4 0,1 M. Intensidad de radiación solar de 380 W/m^2 . Concentraciones de *p*-nitrofenol: 0 ppm (---); 0,01 ppm (---); 0,1 ppm (---); 1 ppm (---); 2 ppm (---); 5 ppm (---).

En la figura 2, se observa la variación de la densidad de fotocorriente estacionaria a una intensidad de irradiación de 190 W/m^2 obtenida de los ensayos cronoamperométricos a 0,5 V (vs. NHE) en función del porcentaje de cobertura del *p*-nitrofenol (cobertura estimada mediante la isoterma de Langmuir utilizando un valor de la constante de adsorción de 0,13 L/mg [15]). En ausencia de compuesto orgánico, la fotocorriente es producto de la oxidación de las moléculas de agua a radicales $\text{OH}^\bullet$ y posteriormente a O_2 . Ésta magnitud disminuye al aumentar progresivamente la cobertura del compuesto orgánico (región entre 0 y 10% de cobertura de *p*-nitrofenol), esto se debe al desplazamiento de moléculas de agua en la superficie del catalizador por parte de la moléculas de *p*-nitrofenol, por lo cual hay menor formación de los radicales $\text{OH}^\bullet$. En presencia de compuesto orgánico en solución acuosa, la fotocorriente es la suma de la corriente resultante de la oxidación de moléculas de agua y la corriente que proviene de la oxidación de moléculas de *p*-nitrofenol por parte de los radicales $\text{OH}^\bullet$. Después de 10% de cobertura del compuesto orgánico, la fotocorriente aumenta debido a que se llega un intervalo de cobertura en la cual existe la proporción adecuada de radicales $\text{OH}^\bullet$ y moléculas del compuesto orgánico en la superficie del fotocatalizador para lograr la oxidación. A coberturas de *p*-nitrofenol superiores al 20% la fotocorriente vuelve a disminuir debido a que se satura la superficie de compuesto orgánico, implicando la disminución de la cobertura de moléculas de agua al ser desplazadas de la superficie, por tanto disminuye la cantidad de radicales $\text{OH}^\bullet$ formados y se inhibe la velocidad de oxidación de las moléculas orgánicas. A un valor de 70% de cobertura de *p*-nitrofenol la fotocorriente llega prácticamente a cero, indicando así, inhibición total del proceso neto de oxidación. Se debe señalar que a

coberturas de *p*-nitrofenol sobre TiO_2 de aproximadamente 20%, se reporta mineralización total [15].

Los cambios de la corriente en función de la concentración del compuesto orgánico que se observan en las figuras 1 y 2, se deben a la competencia que existe entre la adsorción de moléculas de agua y *p*-nitrofenol en la superficie del TiO_2 , ya que, existen sitios limitados de adsorción en el fotocatalizador y el compuesto orgánico utilizado es capaz de desplazar a las moléculas de agua adsorbidas. Es necesario que las moléculas de agua se encuentren adsorbidas en la superficie del catalizador para producir la especie radical $\text{OH}^\bullet$, el cual es el agente principal en la oxidación consecutiva de las moléculas de *p*-nitrofenol. La fotocorriente es el resultado de la reacción de los $\text{OH}^\bullet$ entre sí para producir O_2 o la reacción entre los $\text{OH}^\bullet$ y las moléculas de *p*-nitrofenol para producir compuestos oxidados resultantes de la fotocatalisis. Al aumentar la concentración del compuesto orgánico en solución, se disminuye la producción de radicales $\text{OH}^\bullet$ que a su vez provoca la disminución de la fotocorriente, y la relación entre la disminución de la fotocorriente con el bajo grado de la cobertura, puede deberse a la diferencia de tamaño entre las moléculas de *p*-nitrofenol y las moléculas de agua, donde una sola molécula de *p*-nitrofenol puede desplazar varias moléculas de agua y disminuir en gran factor la fotocorriente relacionada con la formación de $\text{OH}^\bullet$ y evolución de O_2 .

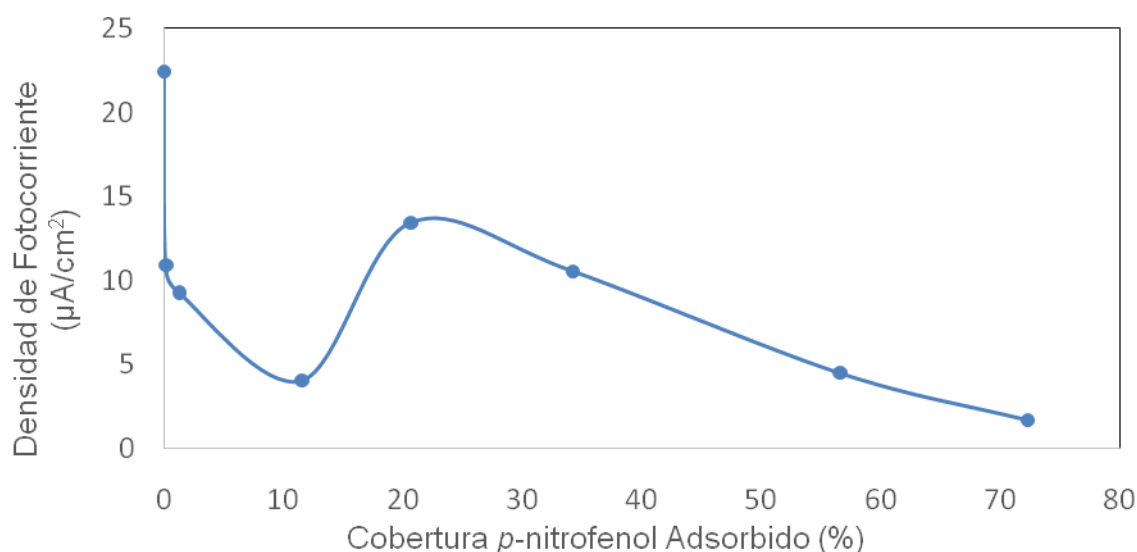
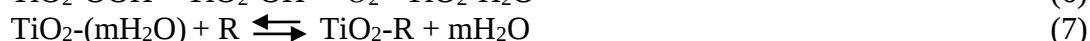
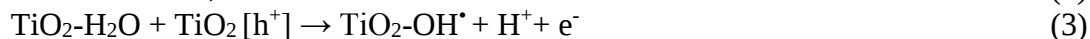


Figura 2. Densidad de fotocorriente estacionaria a 0,5 V vs. NHE en función de la cobertura del *p*-nitrofenol adsorbido sobre el TiO_2 . Electrolito: buffer de fosfato 0,1 M a pH 6,60 y Na_2SO_4 0,1 M. Intensidad de radiación solar de 190 W/m^2 .

El estudio fotoelectroquímico se realizó considerando la variación de la concentración y el potencial aplicado. También se estudiaron otras variables experimentales como el pH y la intensidad de iluminación, las cuales no se incluyen en este artículo, pero sus resultados también pueden ser explicados con las ideas propuestas y pueden consultarse en la referencia [14]. Los resultados experimentales se pueden explicar bajo la hipótesis de que un aumento en la concentración de *p*-nitrofenol produce un desplazamiento de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del TiO_2 , lo que reduce su cobertura y la producción de radicales $\text{OH}^\bullet$, especies responsables de las reacciones de evolución de oxígeno y oxidación del *p*-

nitrofenol, estas reacciones son las responsables de la corriente observada en el sistema. Para representar este fenómeno se desarrolló un modelo cinético considerando las reacciones elementales de evolución de O₂, el proceso de adsorción-desorción del compuesto orgánico con desplazamiento de solvente adsorbido, y reacción superficial entre el orgánico y los radicales hidroxilos formados. Los pasos considerados son los siguientes:



El paso (1) es la representación de la formación de portadores de carga (e⁻: electrón y h⁺: hueco o deficiencia de un electrón). El paso 2 representa el equilibrio de adsorción/desorción del agua en la superficie del semiconductor. Los pasos 3-6 son los considerados en el mecanismo de oxidación de agua publicado por Vandem Kerchove y colaboradores [16]. El paso (7) es el equilibrio de adsorción/desorción del compuesto orgánico sobre TiO₂, en este paso se considera el desplazamiento de las moléculas de agua por parte de las moléculas de *p*-nitrofenol. El paso (8) representa la oxidación del compuesto orgánico R a un compuesto oxidado P luego de transferir *n* electrones. El mecanismo de oxidación del agua es fundamental colocarlo debido a que en los sitios del TiO₂ existe una competencia entre adsorción de moléculas de agua y moléculas del compuesto orgánico, por lo tanto también una competencia entre la velocidad de oxidación de estas especies químicas.

Resolviendo las ecuaciones cinéticas de los pasos 1 al 8 luego de aplicar la aproximación del estado estacionario, se obtiene la expresión (9) que da la cobertura de los OH* (θ_{OH^*}) en el electrodo, como se puede observar depende de la cobertura del compuesto orgánico (θ_R).

$$\theta_{OH^*} = \frac{\sqrt{(k_8\theta_R)^2 + 16k_1k_4} - k_8\theta_R}{8k_4} \quad (9)$$

Al considerar todos los pasos que involucran transferencia de electrones en la interfase se establece la ecuación de corriente (10), la cual es la primera aproximación del modelo planteado con el cual se busca representar el cambio de la fotocorriente en función de las constantes cinéticas de las reacciones, de la cobertura del compuesto orgánico, y del número de electrones que se obtengan de la oxidación del mismo por acción de los radicales hidroxilos.

$$\frac{I}{FA} = 2k_1 + \frac{nk_8\theta_R}{8k_4} (\sqrt{(k_8\theta_R)^2 + 16k_1k_4} - k_8\theta_R) \quad (10)$$

La ecuación (10) muestra que cuando la cobertura del compuesto orgánico (θ_R) tiende a cero, *I* tiende a $2k_1FA$ que corresponde a la corriente generada por evolución de oxígeno, fenomenológicamente el valor de k_1 resulta dependiente de la intensidad de iluminación, ya que, dicho parámetro define la cantidad de portadores de carga generados, y el primer paso en el mecanismo de oxidación del agua es determinado por la cantidad de huecos disponibles para aceptar electrones durante la oxidación de la molécula de agua, por lo cual el modelo

propuesto también ofrece el vínculo entre la fotocorriente generada y la intensidad de iluminación con la que se perturba el sistema; este aspecto del fenómeno se evaluará en futuros trabajos. Por otro lado, la ecuación (10) señala que cuando la cobertura del compuesto orgánico varía de 0 a 1, la fotocorriente resulta afectada por los valores de las constantes de los pasos (1), (4) y (8), definiendo aumento o disminución de la corriente asociado a la dinámica de los cambios en la concentración superficial del compuesto orgánico, a su vez estos efectos dependen del tipo de compuesto orgánico que se esté estudiando. Por ejemplo, si el término $\sqrt{(k_8\theta_R)^2 + 16k_1k_4}$ es mayor $k_8\theta_R$ con un aumento en la cobertura se debería aumentar la fotocorriente, pero si el término $\sqrt{(k_8\theta_R)^2 + 16k_1k_4}$ resulta menor que $k_8\theta_R$ la fotocorriente debería disminuir con el aumento de la cobertura. Por tanto, existe la posibilidad de que modificando el valor de θ_R cambien los valores relativos de los términos considerados, permitiendo explicar el comportamiento observado en la curva mostrada en la figura 2. Esta inspección sencilla de la ecuación de velocidad final pone de manifiesto los posibles cambios que ocurren cuando se estudia un sistema para fotoelectrooxidación de compuestos orgánicos con adsorción representativa.

CONCLUSIONES

Se observó que la respuesta de corriente obtenida sobre electrodos de TiO_2 varía con respecto a la cobertura del compuesto orgánico adsorbido en el catalizador, el cual debe desplazar las moléculas del solvente para poder adsorberse, esto produce una alteración en la interfase semiconductor-electrolito por incorporación de un paso más lento en los procesos redox, encontrándose que los estados adsorbidos pueden llegar a limitar este tipo de fenómenos cinéticos. Por otro lado, se logró obtener una ecuación de velocidad partiendo de un modelo cinético formado por reacciones elementales, la cual permite explicar en primera aproximación, la respuesta obtenida de la fotocorriente en un electrodo de TiO_2 al estar en contacto con una solución acuosa de un compuesto orgánico que presenta una química superficial compleja.

REFERENCIAS

1. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann. Chem. Rev. 114 (2014) 9919-9986.
2. C.S. Turchi, D.F. Ollis. J. Catal. 122 (1990) 178-192.
3. D.F. Ollis. J. Phys. Chem. B 109 (2005) 2439-2444.
4. B. Liu, X. Zhao, C. Terashima, A. Fujishima, K. Nakata. Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 8757-60.
5. D. Monllor-Satoca, R. Gomez, M. Gonzalez-Hidalgo, P. Salvador. Catal. Today 129 (2007) 247-255.
6. J.F. Montoya, J. Peral, P. Salvador. J. Phys. Chem. C 118 (2014) 14266-14275.
7. O.A. Semenikhin, V.E. Kazarinov, L. Jiang, K. Hashimoto, A. Fujishima. Langmuir 15 (1999) 3731-37.
8. P.A. Mandelbaum, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa, S.A. Bilmes. J. Phys. Chem. B 103 (1999) 5505-5511.
9. T.L. Villarreal, R. Gomez, M. Neumann-Spallart, N. Alonso-Vante, P. Salvador. J. Phys. Chem. B 108 (2004) 15172-15181.
10. P. Lianos. J. Hazard Mater. 185 (2011) 575-590.
11. O. Núñez, C. Rivas, R. Vargas. J. Phys. Org. Chem. 28 (2015) 191-198.
12. X. Chen, M. Murugananthan, Y. Zhang. Chem. Eng. J. 283 (2016) 1357-1365.
13. M.M. Lohrengel, Mater. Sci. Eng. R: Rep. 11 (1993) 243-294.
14. D. Carvajal. "Consideraciones sobre adsorción y reacciones superficiales en interfases fotoelectroquímicas." Tesis de Licenciatura en Química. Universidad Simón Bolívar, Sartenejas, Venezuela, 2014.
15. R. Vargas, O. Nuñez, J. Mol. Catal. A: Chem. 300 (2009) 65-71.
16. F. Vanden Kerchove, A. Praet, W. P. Gomez. J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2357-2362.