

DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES Y PLAGUICIDAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON DIÓXIDO DE TITANIO

Erika G. Tuesta, Yuri Zenitagoya, Silvia Ponce. *Escuela Profesional de Química*
Abel Gutarra. *Escuela Profesional de Ingeniería Física*
Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ciencias.

RESUMEN

En éste trabajo proponemos una nueva técnica para la degradación de compuestos orgánicos tóxicos. Se basa en las propiedades fotocatalíticas de nanopartículas semiconductoras de dióxido de titanio (TiO₂), cuando inciden sobre ellas radiación ultravioleta. Las especies orgánicas tóxicas se degradan en la superficie del catalizador hasta dióxido de carbono y agua (mineralización). Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) estudiados, fueron los alcoholes alifáticos siguientes: metanol, etanol, 2-propanol y 1-butanol. El plaguicida estudiado fue la Cipermetrina, de amplio uso agrícola y fumigación. Para ello diseñamos un sistema que realiza la evaporación, irradiación y monitoreo de los contaminantes durante el proceso de degradación. El diseño del fotoreactor es original, permite el reemplazo del material fotocatalítico para su regeneración y ofrece una gran área efectiva expuesta al contaminante. Todas las muestras fueron degradadas hasta llegar a la mineralización total en tiempos menores respecto a otras técnicas. Se demuestra también que es posible monitorear in situ, el proceso de degradación de los compuestos mediante un espectrofotómetro infrarrojo FT-IR, lo cual permite "observar" la aparición y desaparición de especies intermedias. Con esta información proponemos mecanismos posibles que explican el proceso de degradación.

ABSTRACT

A new technology for photocatalytic degradation of organic pollutants was investigated. It is based on photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles, under UV radiation. Four aliphatic alcohols: methanol, ethanol, 2-propanol and 1-butanol, as well as a pesticide: cypermethrin, were irradiated on nanoparticles of TiO₂ photocatalist. A cylindrical photoreactor which use a medium pressure Hg lamp, as UV radiation source, was specially designed for this work. Our system was able to follow in situ degradation using a Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) with a gas cell. From infrared spectra obtained a reaction mechanism was proposed. After few minutes of irradiation, complete mineralization were obtained, which indicates that photocatalytic method is an effective technique for degradation to this kind of pollutants.

INTRODUCCIÓN

Impacto ambiental de los Compuestos Orgánicos Volátiles

Dentro de los principales contaminantes atmosféricos, se encuentran los compuestos orgánicos volátiles, llamados comúnmente COVs, los cuales son responsables, entre otras cosas: del aumento de la concentración de ozono en la tropósfera, de la deficiente visibilidad en las ciudades, la corrosión de

materiales y la irritación en las vías respiratorias. Los efectos anteriormente mencionados se atribuyen a lo que se denomina "smog fotoquímico". Los COVs son utilizados ampliamente en la industria de pinturas, cosmética, fabricación de disolventes, plásticos, entre otros. Como ejemplos tenemos al acetonitrilo, benceno, diclorometano (de probado efecto cancerígeno)⁽¹⁾ y los alcoholes, usados en las industrias gráficas y agroalimentarias.

Impacto ambiental de los plaguicidas

Se calcula que en los países en desarrollo hay más de 100 000 toneladas de plaguicidas obsoletos. Según informe de las Naciones Unidas, se estima que de todos los plaguicidas usados en agricultura, menos del 1% alcanza los cultivos. El resto, se incorpora al medio ambiente contaminando tierra, aire, y principalmente el agua^[2]. En el periodo 98-99 SENASA (Servicio Nacional de Sanidad Agraria) del Ministerio de Agricultura procedió a la destrucción de 233 kilos de plaguicidas, sólo en el departamento de Arequipa^[3]. Se prevé que los próximos años, en la costa peruana, aumentará el cultivo en viveros debido al elevado rendimiento que producen. Este tipo de agricultura consume una cantidad 200 veces mayor de plaguicidas que la agricultura tradicional^[2]. Todo esto nos lleva a pronosticar un riesgo a mediano plazo, si no se toman precauciones.

FUNDAMENTO TEÓRICO

Fotocatálisis con nanopartículas de TiO₂

El efecto fotocatalítico del dióxido de titanio se ha puesto en evidencia desde 1972 cuando Honda y Fujishima descubrieron que, expuesto al sol, el dióxido de titanio podía producir la disociación fotocatalítica del agua.^[4] Este efecto se basa en la absorción de la pequeña fracción de radiación ultravioleta contenida

en el espectro electromagnético solar (~ 4%, entre 200 y 400 nm), para provocar una reacción de oxidación (Fig.1). La primera etapa es la fotogeneración de un par electrón-hueco en el óxido, los cuales migran hacia la superficie, donde los grupos hidroxilo adsorbidos en el TiO₂ se presentan como Ti^{IV}OH.^[5] Los fotoelectrones pueden reducir a los átomos de Ti^{IV} a Ti^{III}, quienes a su vez se oxidan, reduciendo al oxígeno molecular del medio. Esta especie reducida origina radicales libres (que se muestran entre llaves, en la Fig.1), que degradan finalmente al compuesto orgánico contaminante. En el caso de los huecos forman cationes radicales Ti^{IV}-OH^{•+} que degradan directamente al compuesto orgánico.^[5]

El dióxido de titanio tiene características físicas y químicas muy apropiadas para la fotodegradación. Es un semiconductor con un ancho de banda adecuado para absorber la radiación ultravioleta del sol, generando el par electrón-hueco; tiene gran resistencia a la corrosión y estabilidad térmica; es inocuo y las nuevas técnicas de producción han reducido significativamente su costo. La posibilidad de fabricarlo en forma de partículas esféricas de tamaño homogéneo, con diámetros del orden de los nanómetros, han hecho posible disponer de un catalizador con grandes áreas específicas de varias decenas de m²/gr.

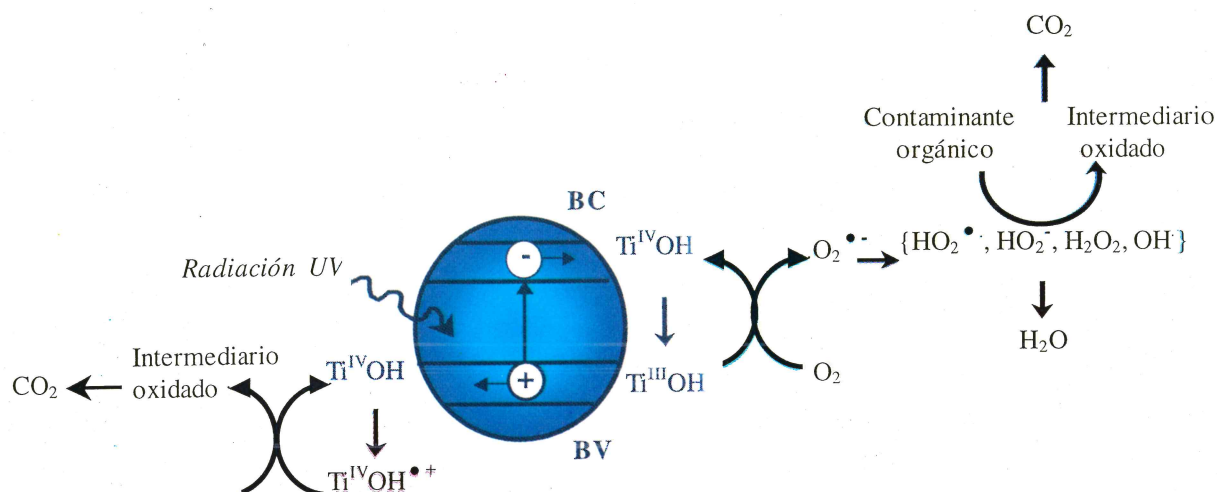


Fig. 1. Proceso general para la mineralización fotooxidativa de contaminantes orgánicos con nanopartículas de dióxido de titanio.^[5]

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Montaje del sistema de detección

Se diseñó un sistema integral para generar, irradiar y monitorear los vapores del contaminante, mediante un flujo recirculante de aire como gas portador. El sistema consiste, (Ver Fig.2) en: (1) Fotoreactor anular cilíndrico de vidrio ($\phi = 43$ mm). (2) Flujoímetro de gases (Cole Parmer 3216-45). (3) Bomba peristáltica que permite la circulación forzada del aire y el vapor (ColeParmer 3554-85). (4) Evaporador donde se

introduce la sustancia que se desea degradar en fase líquida (fabricado para este trabajo). (5) Lámpara de arco con vapor de mercurio, a presión media, con una potencia de 80W. (6) Espectro-fotómetro infrarrojo por transformada de Fourier, FT-IR Shimadzu 8300. (7) Celda para gases con ventanas de KBr. La identificación de las especies iniciales y subproductos se realizó con el espectrofotómetro FT-IR. La lámpara UV, se desplazó por el interior del tubo de cuarzo, hasta el nivel donde se encuentran los tubos recubiertos con el catalizador

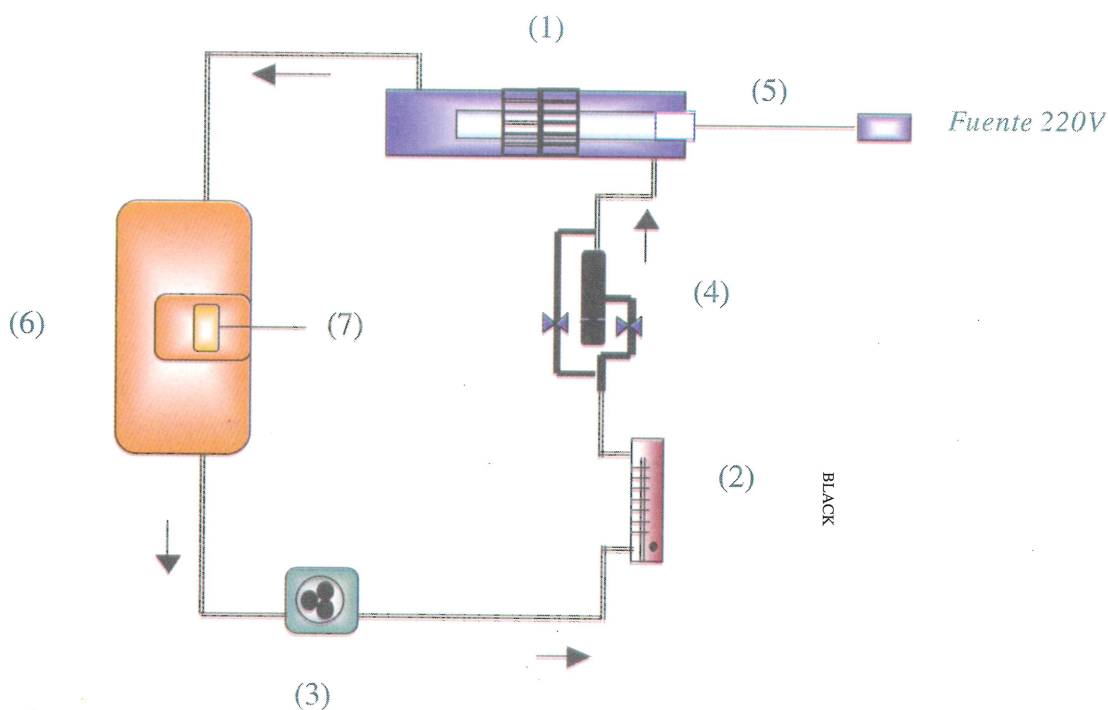


Fig. 2. Sistema de monitoreo de vapores orgánicos. Ver descripción en el texto.

Diseño del fotoreactor

El fotoreactor se diseñó para éste trabajo (ver Fig. 3), por lo cual, esta pendiente un modelo matemático que calcule su eficiencia. Son muchos los parámetros que intervendrían en el cálculo: el área recubierta con dióxido de titanio; la dispersión (scattering) de radiación por rugosidad superficial del catalizador; las reflexiones múltiples debido a la forma tubular de la superficie del recubrimiento; la absorción del catalizador; naturaleza

del flujo de vapor (laminar ó turbulento); potencia y espectral de la lámpara; efectos convectivos por el calor de la lámpara, flujo evaporado, etc. En términos generales, el fotoreactor corresponde a uno de simetría anular, con iluminación central. El flujo de vapor es recirculante, y alimentado con una bomba peristáltica, lo cual permite regular el tiempo de residencia del vapor contaminante en el reactor.

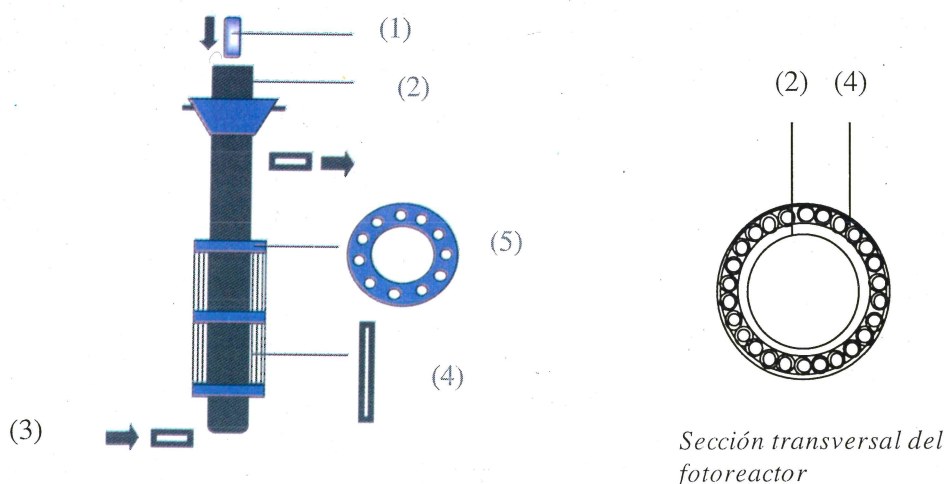


Fig. 3. Esquema del fotoreactor. (1) Lámpara UV. (2) Tubo de cuarzo. (3) Entrada de la mezcla gas portador y vapor. (4) Tubo recubierto con TiO₂. (5) Anillo separador.

El catalizador, dióxido de titanio y conocido comercialmente como Degussa P25, se fijó sobre tubos de vidrio borosilicato de 4 cm de largo, 2 y 4 mm de diámetros interno y externo, respectivamente. Para ello, se preparó una suspensión con 3 g de dióxido de titanio disperso en una mezcla de agua (42 mL) y etanol (18 mL), agitando durante 10 minutos para homogenizar.

Los tubos de vidrio fueron sumergidos en la suspensión durante 5 min, luego se secaron con aire caliente para evaporar los solventes y fueron tratados térmicamente a 250 °C, durante 6 horas, para asegurar la adhesión.^[6] Los tubos recubiertos con dióxido de titanio (4), se colocaron rodeando al tubo de cuarzo (2) (Ver Fig. 3).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Degradación de alcoholes alifáticos

Para reducir el efecto de la temperatura en la fotoreacción, se irradió en intervalos de 4 min seguidos de 2 min sin irradiación. De esta forma el sistema sólo alcanzó la temperatura de 60 °C durante el tiempo de irradiación de las pruebas. El flujo del gas portador fue de 225 mL/min y se controló con una bomba peristáltica. El monitoreo de la degradación

del metanol fue seguido *in situ* por Espectroscopía Infrarroja.

Para el metanol, antes de la irradiación se observan bandas anchas de absorción correspondientes al estiramiento C-H entre 3000-2800 cm⁻¹ (Fig.4), bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de deformación O-H y estiramiento C-O entre 1050-1000 cm⁻¹ (Fig.5) y bandas anchas de absorción correspondientes a la deformación C-H a 1350 cm⁻¹ (Fig. 5).

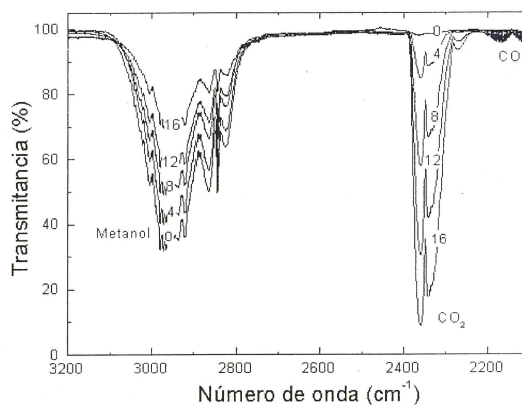


Fig. 4. Espectro infrarrojo del metanol correspondiente a 3000-2800 cm⁻¹ se indican los tiempos de irradiación en minutos.

Después de la irradiación se forman las bandas correspondientes al dióxido de carbono a 2360 cm^{-1} (Fig.4) y 668 cm^{-1} (Fig.5). También observamos bandas correspondientes al modo rotacional del monóxido de carbono entre $2240\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 4), a las vibraciones de estiramiento de cetonas a 1730 cm^{-1} (Fig.5) y a las vibraciones del agua generada (no se muestran en las figuras).

De manera similar, para el 2-propanol. Antes de la irradiación se observan bandas de absorción correspondiente al estiramiento C-H entre $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ (Fig.6), bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de deformación O-H, estiramiento C-O y deformación C-H entre $1480\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (Fig.7). Después de la irradiación se forman las bandas correspondientes al dióxido de carbono a 2360 cm^{-1} (Fig.6) y 668 cm^{-1} (Fig.7). También observamos bandas

de absorción asignadas al modo rotacional del monóxido de carbono (Fig.6), vibraciones de estiramiento de cetonas (Fig.7) y vibraciones del agua generada (no se muestran en las figuras), de los mismos valores que para el metanol.

Los espectros infrarrojos, para el caso del etanol y 1-butanol, muestran la formación de dióxido de carbono y agua, de manera similar a los del metanol y 2-propanol.

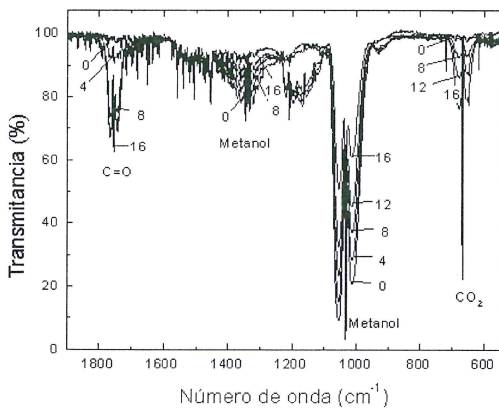


Fig. 5. Espectro infrarrojo del metanol correspondiente a $1050\text{-}1000$ y 1350 cm^{-1} se indican los tiempos de irradiación en minutos.

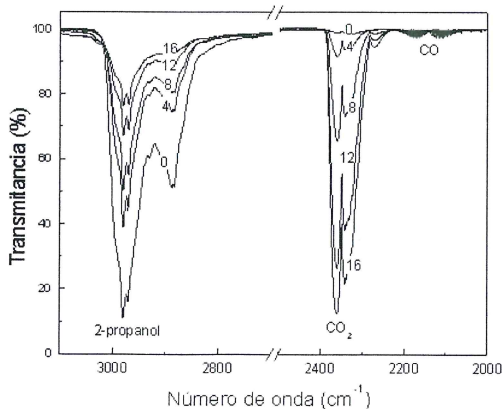


Fig. 6. Espectro infrarrojo del 2-propanol correspondiente a $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ se indican los tiempos de irradiación en minutos.

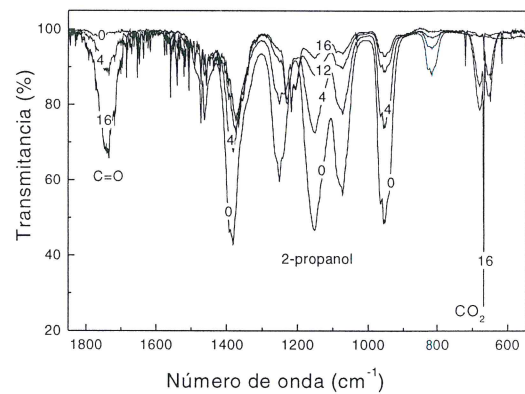


Fig. 7. Espectro infrarrojo del 2-propanol correspondiente a $1480\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ se indican los tiempos de irradiación en minutos.

Para demostrar que nuestro sistema logra una mineralización total de los alcoholes estudiados se irradió al etanol hasta obtener solo dióxido de carbono y agua, lo cual se logró aproximadamente en 107 minutos. En las Figuras 8 y 9 se observan las bandas de vibración características del etanol y las correspondientes al dióxido de carbono generado.

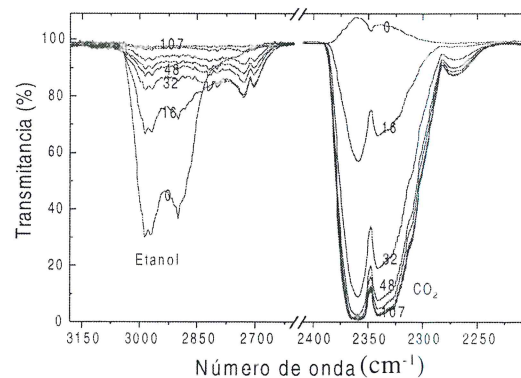


Fig. 8. Espectro infrarrojo del etanol correspondiente a $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ se indican los tiempos de irradiación en minutos.

Velocidad de mineralización de alcoholes

La velocidad de mineralización de cada uno de los alcoholes se evaluó midiendo la variación de absorbancia relativa (respecto a sus valores máximos de absorción)

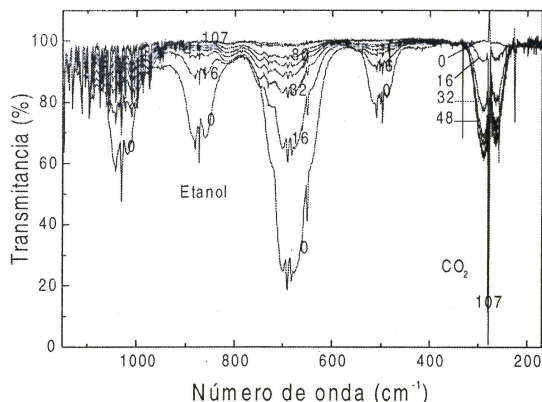


Fig. 9. Espectro infrarrojo del etanol correspondiente a 1050-500 cm^{-1} se indican los tiempos de irradiación en minutos.

vs. el tiempo de irradiación (Fig. 10 y 11). Tal como se observa en la Figura 10 la degradación de los alcoholes primarios (metanol, etanol y 1-butanol) son más lentas que para el alcohol secundario (2-propanol), y entre los alcoholes primarios, es más rápida la degradación para los de mayor peso molecular. En la figura 11 se observa que la generación de CO_2 es mayor para los alcoholes primarios de mayor peso molecular debido a la menor estabilidad de los radicales intermediarios que generan y parcialmente menor para el alcohol secundario por la mayor estabilidad de los radicales intermediarios generados.

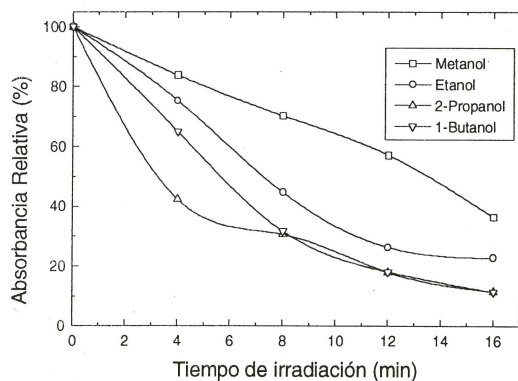


Fig. 10. Variación de la absorbancia relativa de los alcoholes en función del tiempo de irradiación.

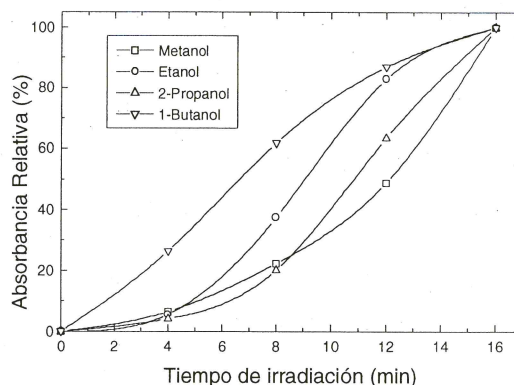


Fig. 11. Variación de la absorbancia relativa del CO_2 generado en los mismos tiempos de irradiación indicados en la figura 10.

Degradación del plaguicida

Para estudiar la degradación de la ciper-metrina ($\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_3$) se procedió de manera similar que con alcoholes alifáticos es decir se repitieron el flujo y los tiempos de irradiación. Nótese que los niveles de absorción son menores que los obtenidos para alcoholes.

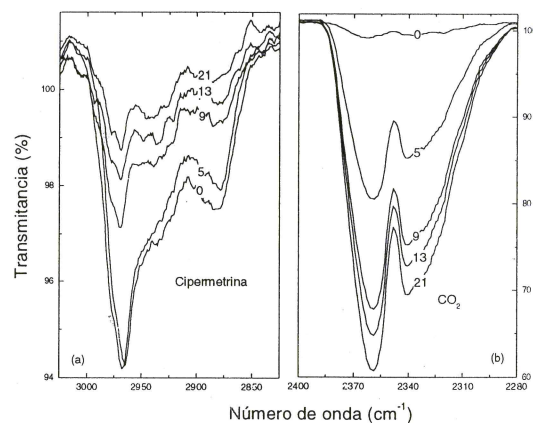


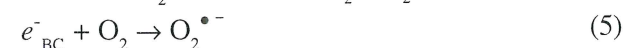
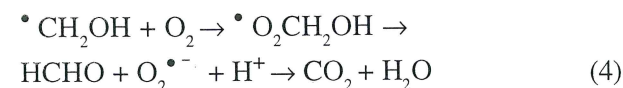
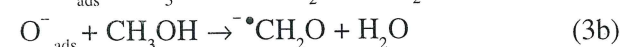
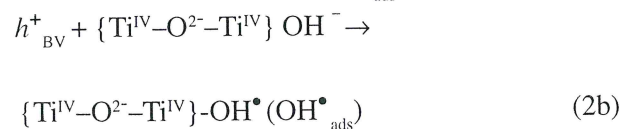
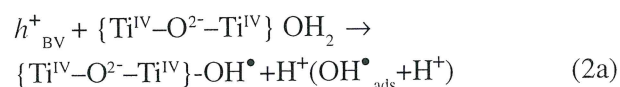
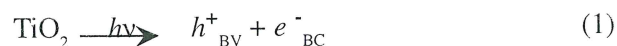
Fig. 12.a) Espectro infrarrojo de la ciper-metrina correspondiente a 3000-2850 cm^{-1} b) Banda correspondiente a la absorción del CO_2 generado a 2360 cm^{-1} con los tiempos de irradiación en minutos.

En la Figura 12a) se muestra inicialmente una banda ancha de absorción característico de la ciper-metrina, ubicada entre 3020-2800 cm^{-1} asignadas a los modos vibracionales del alqueno (estiramiento simétrico $=\text{CH}_2$) y cicloalcano (estiramiento simétrico de CH_2). Esta disminuye con el tiempo de irradiación y simultáneamente evoluciona la banda de absorción correspondiente al dióxido de carbono (Fig. 12 b).

Posibles mecanismos de degradación de los alcoholes alifáticos

En las reacciones fotocatalíticas los pares electrón-hueco fotogenerados en la superficie del dióxido de titanio son capaces de oxidar cualquier compuesto orgánico. Por lo que aún cuando la sustancia a degradar se encuentre exenta de agua, el catalizador utiliza el agua y especies hidroxilo adsorbidas superficialmente sobre él para generar los radicales libres OH[•] considerados directamente responsables de la oxidación llevada a cabo.

A continuación se describen las reacciones que se llevan a cabo al oxidar metanol para obtener dióxido de carbono y agua.



El fotón absorbido por las nanopartículas de dióxido de titanio produce el par electrón-hueco (1). Los huecos (h^+_{BV}) en la banda de valencia oxidan las especies adsorbidas sobre el catalizador (H_2O , OH^-) [21] generando radicales hidroxilos $\text{OH}^\bullet_{\text{ads}}$ (2a y 2b) y probablemente iones O^- . Los radicales hidroxilos (OH^\bullet) y/o iones O^- reaccionan con las moléculas de metanol (CH_3OH) abstrayendo un hidrógeno (3a y 3b), ambas reacciones pueden llevarse a cabo porque sus constantes cinéticas son aproximadamente del mismo orden de magnitud, $k=10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para (3a) y $k=7 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para (3b). Luego las moléculas de

los e^-_{BC} produciendo formaldehído el ión-radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) respectivamente, como se indica en las ecuaciones (4 y 5). El formaldehído se oxida a dióxido de carbono y agua (4). Las constantes cinéticas de ambos procesos son $k = 4.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para (4) y $k = 7.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para (5). [17] La oxidación del 2- propanol se llevó a cabo de manera similar al metanol (Ver Fig. 9), por abstracción de un hidrógeno en el carbono terciario del alcohol por el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$)*1*, y generando un radical ($\bullet\text{COH}(\text{CH}_3)_2$) estable *2*, por efecto de la ruptura homolítica del enlace C-H. Un nuevo ataque del radical hidroxilo *1* al enlace O-H del radical *2* origina una ruptura homolítica formando acetona *3* y agua. La acetona producida sufre un nuevo ataque por parte de un radical hidroxilo al enlace C- CH_3 y otro radical hidroxilo se enlaza al carbono secundario produciendo ácido acético *4*, y metanol *5* que se descompone en dióxido de carbono y agua. Finalmente el ácido acético sufre un ataque por dos radicales hidroxilo en los enlaces C- CH_3 y O-H que sufren rupturas homolíticas produciendo dióxido de carbono, agua y metanol que también se descompone a dióxido de carbono y agua.

Posibles mecanismos de degradación del plaguicida

Proponemos un probable mecanismo de fotooxidación de la cipermetrina (Ver Fig. 10), por los radicales libres hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Estos atacan el enlace C-C, en el grupo carbonilo del éster y causan un rompimiento homolítico del enlace dando origen a la formación de dos nuevas especies: una de ellas es un radical que interactúa nuevamente con otro radical hidroxilo a través del carbono secundario *2*. Un nuevo ataque del radical hidroxilo hacia el enlace C=C origina la descarboxilación de la especie generando probablemente ácido clorhídrico, agua y dióxido de carbono luego de etapas sucesivas *6* y *7*. No existen evidencias que dicho proceso también se lleve a cabo en el ciclopropano formado, sin embargo es posible que si aquello ocurre debe ser inicialmente a través de una epoxidación de los otros átomos de carbono. La otra especie *3*, se atacada a través del grupo carboxilo presente generando dióxido de carbono y agua; por otro lado la oxidación de los anillos aromáticos ocurre a través de intermediarios quinónicos que luego se descompone en dióxido de carbono [18].

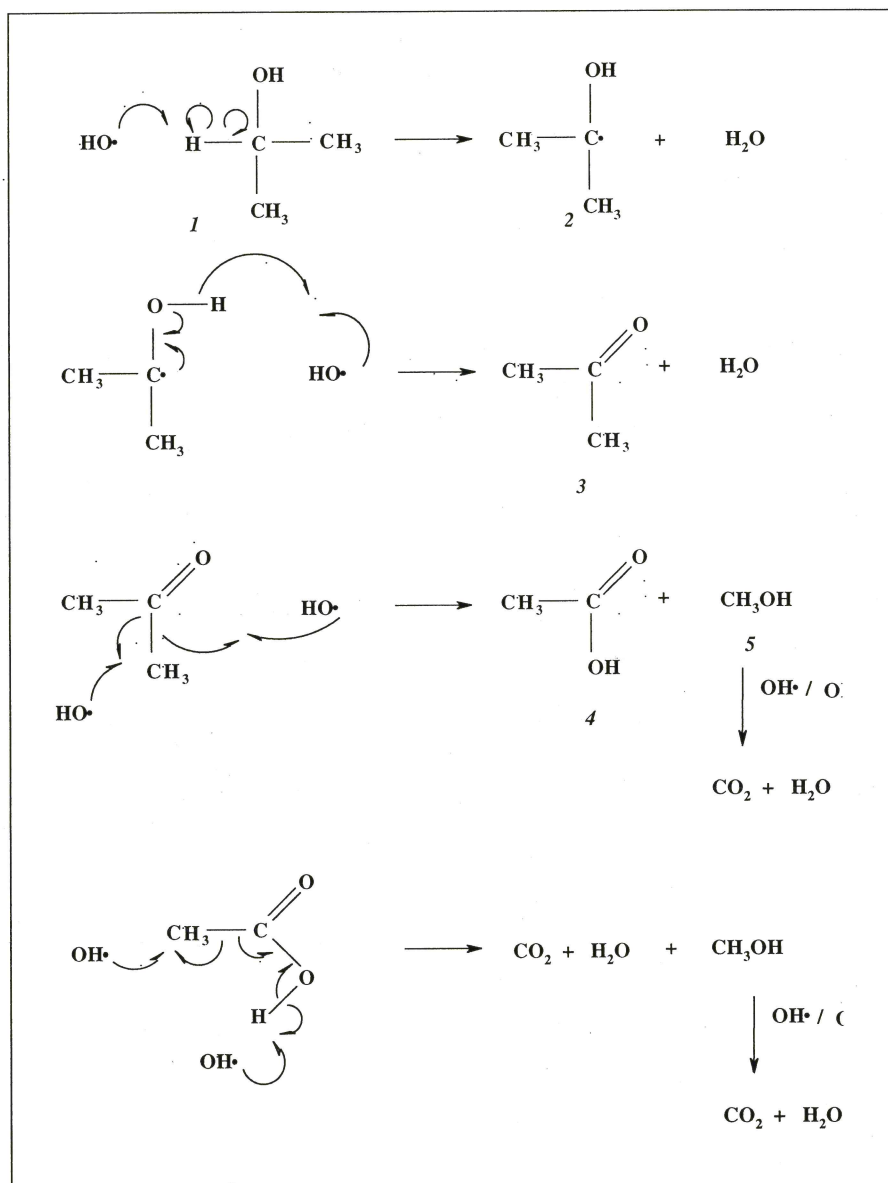


Fig. 9. Mecanismo posible de oxidación del 2-propanol.

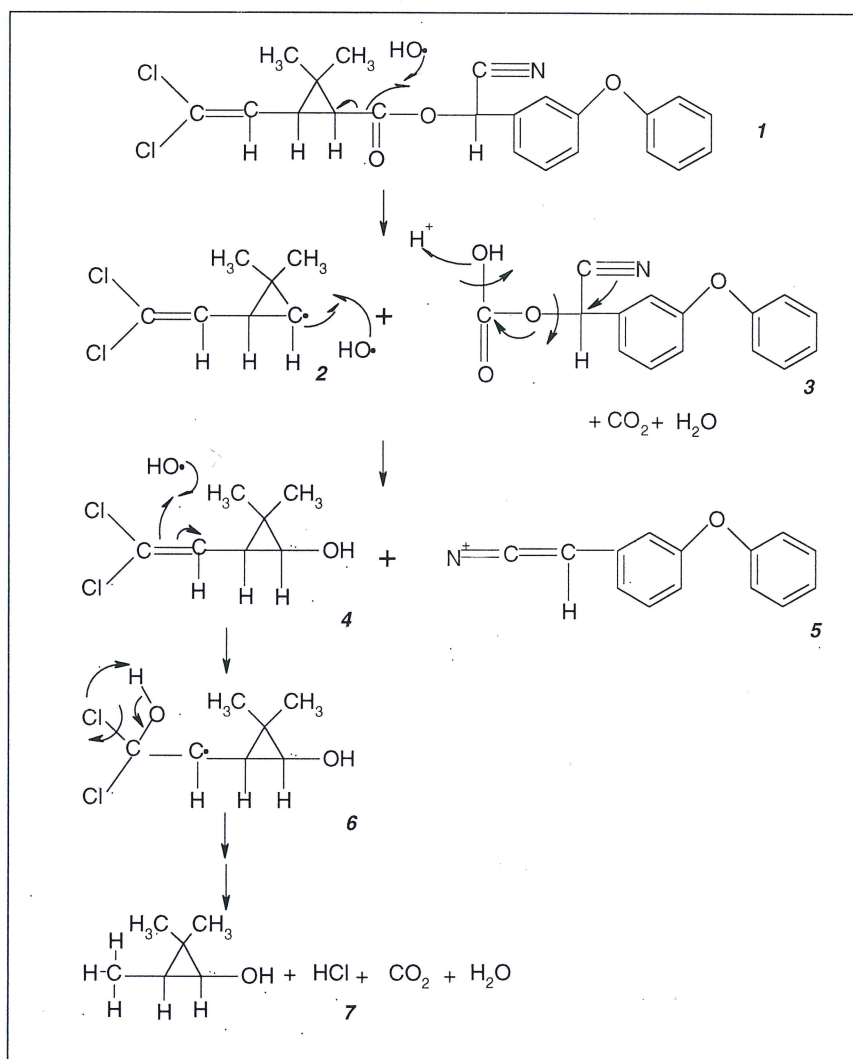


Fig. 10. Mecanismo posible de degradación de la Cipermetrina.

CONCLUSIONES

Uno de los aportes significativos de éste trabajo, es que el monitoreo de la degradación puede seguirse paso a paso sólo con un espectrofotómetro infrarrojo. Las transformaciones del espectro, no sólo ayudan a identificar las especies que se están generando antes de completar la mineralización total, si no que además permite identificar las vibraciones moleculares que se disocian durante la degradación. Esta información es indispensable para plantear mecanismos de degradación basados en las relaciones energéticas de los diferentes tipos de enlace.

Con este sistema, se ha logrado hacer un seguimiento al proceso de degradación fotocatalítica de alcoholes y la identificación de sub-productos tales como CO_2 , CO , H_2O , aldehídos y carbonilos .

Se observó una mayor velocidad de degradación para el 2-propanol por su energía de disociación del enlace C-H (95Kcal), seguido por el 1-butanol y el etanol. La menor velocidad de degradación fue medida para el metanol, lo cual está en concordancia con el hecho de tener una energía de disociación del enlace C-H

(98 Kcal), mayor que la del 2-propanol. El orden para los alcoholes primarios concuerda con sus pesos moleculares.

La velocidad de formación de dióxido de carbono es menor para el 2-propanol porque el radical intermediario ($\cdot\text{COH}(\text{CH}_3)_2$) que genera es más estable. Para el 1-butanol es mayor por la menor estabilidad de su radical intermediario ($\cdot\text{CHOH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$).

El monitoreo de la degradación de la cipermetrina muestra que, aunque las concentraciones del vapor de la muestra no son tan altas como en el caso de alcoholes, debido a su menor presión de vapor, el proceso de mineralización es evidente. Todos las bandas de absorción del plaguicida desaparecen, incluyendo aquellas que corresponden a los solventes aromáticos que el fabricante incluye al producto. Este resultado es muy importante, porque verifica el alto poder oxidativo del proceso fotocatalítico, que como explicamos en el fundamento teórico, no es específico de un tipo de contaminante orgánico en particular. Por lo tanto se espera que el método sea eficaz para una gran variedad de plaguicidas.

TRABAJO A FUTURO

Esta investigación se ha centrado en los aspectos básicos del método de degradación de contaminantes, y se ha demostrado que es eficaz. Sin embargo, queremos resaltar la importancia social del tema dentro del marco ambiental y de salud pública, especialmente en el caso de los plaguicidas.

La intoxicación con plaguicida ha causado muertes en el Perú. Lamentablemente, las condiciones sociales de nuestro país hacen que éstos casos puedan repetirse. Además de la contaminación por efecto del "arrastre" de las lluvias sobre las áreas tratadas con plaguicidas, tenemos el problema de la dispersión de los envases que contienen residuos, los cuales, generalmente, se encuentran esparcidos cerca de las zonas de aplicación. Este riesgo se puede reducir si se procede según los siguientes criterios:

1. Debiera establecerse una norma municipal para el recojo selectivo y ordenado de los envases de plaguicidas y otros agroquímicos.

2. Iniciar los estudios de dimensionamiento para una planta piloto de degradación de residuos de plaguicidas.

Una de las alternativas más económicas consiste en utilizar la radiación solar como fuente de luz ultravioleta, por medio de concentradores solares. Una experiencia exitosa de este tipo se lleva a cabo desde hace algunos años en Almería, España. Considerando la importancia de la actividad agrícola en el Perú, creemos que este planteamiento debería considerarse como un trabajo a mediano plazo. En el mismo sistema podrían tratarse los volúmenes de plaguicidas que hayan excedido su periodo útil y deben ser eliminados. Como mencionamos en el Capítulo 1, éste último caso es una preocupación expresada por los miembros del Servicio Nacional de Sanidad Agraria (SENASA) del Ministerio de Agricultura.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI, por su apoyo económico para la compra de insumos y materiales. A H. Alarcón por discusiones teóricas, a J. Aguilar por la ayuda con el XRD, a J. Rodríguez, R. Montero y M. Gómez por la ayuda bibliográfica. A los miembros del laboratorio de Películas Delgadas donde se realizó este trabajo. Al Ing. Lira de SENASA (Servicio Nacional de Sanidad Agraria) del Ministerio de Agricultura por la información proporcionada.

BIBLIOGRAFÍA

1. **G. Kiely**, Ingeniería Ambiental, Volumen I y II, Editorial McGraw-Hill / Interamericana de España S.A., España, pág. 7-9, 456-458, 462-472, (1999).
2. **M. Malato, J. Blanco, C. Estrada, E. Bandala**, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Red CYTED VIII-G, pág. 269-284, (2001).
3. **Memoria 98-99 Servicio Nacional de Sanidad Agraria (SENASA)**, Ministerio de Agricultura, Presidencia de la República, pág. 10-11, 41-45, (1998-1999).

4. **A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, *Chem. Rev.*, **95**, 735-758, (1995).**5. **A. Mills, S. Le Hunte, J. of Chemistry and Photobiology A: Chemistry, **108**, 1-35, (1997).**
6. **J. Yu, L. Chan, P. Krause, *J. Chem. Education*, **75**, N°6, pág. 750-751, junio (1998).**
7. **J. Stark and J. Rabani, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8524-8531, (1999).**
8. **Hussain Al-Ekabi and Nick Serpone, *Langmuir*, **5**, 250-255, (1989).**

