

UNIDAD 11

**ELIMINACIÓN DE
CONTAMINANTES
MEDIANTE
FOTOCATALISIS**

Prof. Mario Rodriguez

c. e.: mrodriguez@uncu.edu.ar

Introducción

La fotocatalisis es una reacción fotoquímica que involucra la absorción de luz UV y un catalizador como material semiconductor, durante el cual se presentan reacciones de oxidación y reducción. Distiguimos:

F. Homogénea (foto-Fenton) hace referencia a la reacción del H_2O_2 con sales ferrosas, generando $\cdot OH$ en condiciones de pH ácido a T moderadas y la descomposición foto-asistida del H_2O_2 con sales ferrosas, los cuales forman parte de los procesos de oxidación avanzada.

Fotocatálisis Heterogénea: incluye todos los procesos químicos que ocurren bajo irradiación y que utilizan partículas de semiconductor dispersas en un fluido.

La fotocatalisis se aplica a la depuración de efluentes acuosos y gaseosos. Además, otras aplicaciones más específicas, tales como la destrucción de bacterias y virus, la desactivación de células cancerosas, la eliminación de olores en ambientes interiores o la limpieza de manchas de petróleo.

● Aspectos Generales de la Fotocatálisis Heterogénea

Todos los procesos químicos que ocurren bajo irradiación y que utilizan partículas de semiconductor dispersas en un fluido se incluyen en el término fotocatálisis. Por esta razón, usualmente se refiere a este campo de estudio como fotocatálisis heterogénea y en ella se incluyen transformaciones moleculares fotoinducidas o reacciones que tienen lugar en la superficie de un catalizador. Así, dependiendo del sitio donde se produzca la excitación inicial, la fotocatálisis puede dividirse en dos tipos de procesos:

i) Fotorreacción catalizada: cuando la fotoexcitación inicial ocurre en la molécula adsorbida en la superficie del catalizador, esta molécula es la que interacciona con el catalizador en su estado fundamental.

ii) Fotorreacción sensibilizada: cuando la excitación tiene lugar en el catalizador, de manera que éste es el que transfiere e- o energía a la molécula adsorbida en estado fundamental.

Fotorreacción catalizada: una especie A se excita por absorción de luz y en este estado sumamente reactivo cede un e^- a la banda de conducción del semiconductor, el cual dispone de niveles electrónicos vacíos. Para que la transferencia de e^- sea efectiva, la especie A debe estar adsorbida y presentar una fuerte interacción electrónica.

En este proceso, el sólido actúa como mediador, cediendo el e^- a un orbital aceptor de otra especie receptora B.

Reacción fotosensibilizada, el semiconductor se excita al absorber luz suficientemente energética, produciéndose transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la de conducción. En este caso, la transferencia de e^- ocurre por donación de un e^- de la banda de conducción del semiconductor a una especie aceptora adsorbida en la superficie del sólido. Simultáneamente, ocurre la transferencia de un e^- de una especie adsorbida con orbitales donadores a la banda de valencia del semiconductor. Este último caso es el más general en los procesos fotocatalíticos en fase heterogénea.

Por ejemplo: la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 (como catalizador) consiste en la producción de $\cdot\text{OH}$ mediante la activación de un catalizador, por luz UV. Entonces, ocurre la promoción de e^- s de la banda de valencia a la de conducción, lo que a su vez forma un hueco positivo en dicha banda de valencia y estos interactúan con iones hidróxido y agua para formar el radical libre $\cdot\text{OH}$. Los e^- en la banda de conducción interactúan con el O_2 para formar el radical superóxido ($\cdot\text{O}_2$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que a su vez generan radicales $\cdot\text{OH}$.

El TiO_2 es el semiconductor más usado en fotocatalisis, ya que es química y biológicamente inerte y estable a la corrosión fotoquímica y/o química. Posee un E_{gap} de 3.2 eV que puede ser excitado con luz UV de $\lambda < 387$ nm, aportada por luz solar.

Entonces, la absorción de $\lambda > a$ la E_{gap} un e^- de la banda de valencia es promovido a la de conducción, generándose un hueco en la primera (valencia). Tanto el e^- promovido como el hueco pueden participar en reacciones redox, ya que el hueco es fuertemente oxidante y el e^- en la banda de conducción es moderadamente reductor.

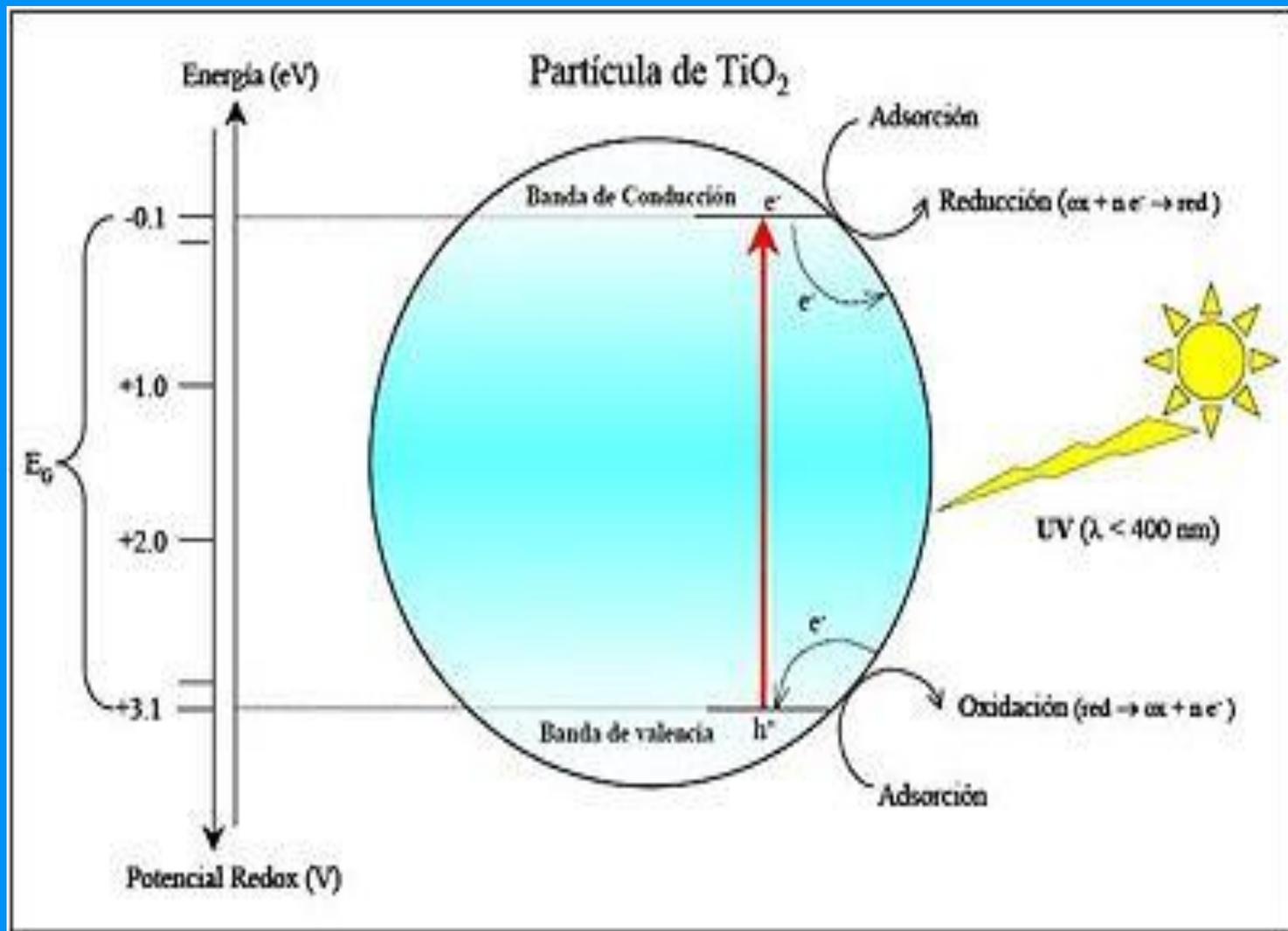


Figura 1. Mecanismo Indirecto de la fotocatalisis heterogénea.

● PROCESOS QUÍMICOS EN LA INTERFAZ PARTÍCULA DE SEMICONDUCTOR-ELECTRÓLITO.

Un aspecto importante del proceso fotocatalítico es la funcionalización previa de la superficie de un semiconductor. En concreto, con referencia a un óxido metálico, se produce una hidroxilación, que genera el establecimiento de sitios reactivos para la captura de los portadores de carga (h_{cap}^+ y e_{cap}^-). Así, para un semiconductor genérico MeO, los primeros eventos que tienen lugar al iluminar la interfaz semiconductor-electrólito son los siguientes:

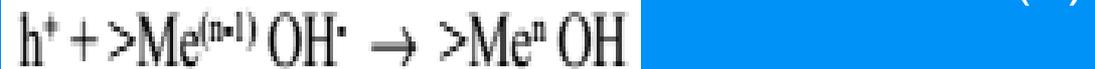
Fotogeneración de cargas.



Captura de los portadores en la superficie.



Recombinación de cargas en la superficie.



donde: $> \text{Me}^n \text{OH}$, representa la especie activa superficial.

Estos procesos ocurren en fracciones de segundo. Por ejemplo, TiO_2 , la generación de las cargas es del orden de los fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), mientras que su captura está en el intervalo de los ns ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$). En relación con esto último, debe mencionarse que la captura de los e^- es dos órdenes de magnitud más rápida que la de los huecos. Finalmente, la recombinación superficial es del orden de los ns: 100 ns para los e^- y 10 ns para los huecos. Estos tiempos característicos de las diferentes etapas dan cuenta de la posibilidad de que tanto los e^- como los huecos fotogenerados puedan subsistir un tiempo suficiente en los sitios reactivos como para dar lugar a procesos químicos interfaciales.

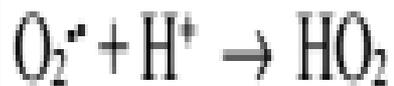
Una vez capturados los e^- y los huecos, ocurren otros procesos cuya naturaleza depende de las especies adsorbidas en el semiconductor. Normalmente, en las aplicaciones ambientales se realizan en medios aeróbicos, con lo cual es el O_2 adsorbido es la principal especie aceptora. El O_2 reacciona con los e^- capturados, para generar en etapas H_2O_2 .



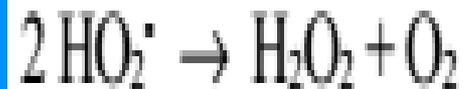
(6)



(8)

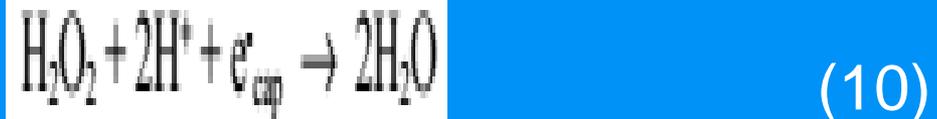


(7)



(9)

El H_2O_2 formada, además, de sufrir otros procesos, puede reducirse por reacción con los electrones capturados.



Así como también, puede oxidarse por reacción con los huecos capturados en la superficie del semiconductor.



Como puede observarse, se obtienen como intermedios diversas especies de radicales, a las cuales debe unirse el radical $\text{OH}\cdot$ formado en la captura del hueco en la superficie.

Estos procesos descritos hasta ahora tienen lugar en fase adsorbida, si bien algunas de las especies intermedias pueden difundirse hacia la fase fluida dando lugar a una compleja trama de reacciones en fase homogénea

● ASPECTOS CINÉTICOS DE LA FOTOCATÁLISIS.

La mayor parte de los eventos del proceso fotocatalítico transcurre en la capa de adsorción del semiconductor, todo lo que incida en la adsorción de las especies reactivas sobre la superficie del sólido influirá en el rendimiento del mismo.

Debe destacarse la posibilidad de que se establezcan interacciones electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente, en el caso de que las especies en el electrólito posean carga definida. En consecuencia, cualquier especie en el electrólito podrá adsorberse sobre la superficie del sólido, siempre y cuando presente una carga opuesta a la superficial.

Este tipo de interacción electrostática da lugar a una unión débil y no específica que es característica de una fisisorción. Por el contrario, la fotocatalisis suele estar más asociada a la quimisorción. Es decir, a las uniones adsorbato-adsorbente más fuertes, incluso con formación de uniones químicas, que son específicas y, por tanto, dependientes de la naturaleza química tanto del sólido como de la especie que se adsorbe.

Los procesos de quimisorción más comunes en fotocatalisis son aquellos que siguen el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, en la que se considera que la superficie del sólido es uniforme, que no hay interacción entre las distintas moléculas dispuestas en los sitios de adsorción, los cuales son todos idénticos y que la adsorción termina cuando se forma una monocapa.

Para sólidos no porosos, la adsorción es un proceso rápido, que puede considerarse que está en todo momento en equilibrio. Una molécula A disuelta en medio líquido con una concentración c , la cual se adsorbe sobre un sólido S , en equilibrio, se describe:



$$K = \frac{N\theta}{cN(1-\theta)} \quad (12)$$

donde: N , es el número total de sitios de adsorción, θ , es el grado de recubrimiento de la superficie del sólido y K , es la constante de equilibrio de adsorción. Reordenando la Ec. (12), se obtiene una igualdad, en la que se expresa θ en función de la [adsorbato].

$$\theta = \frac{Kc}{1+Kc} \quad (13)$$

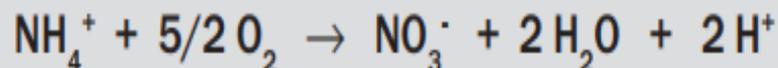
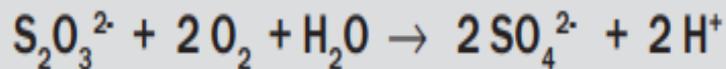
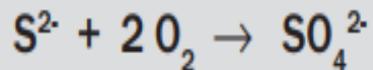
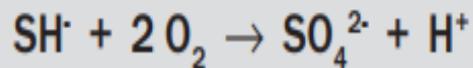
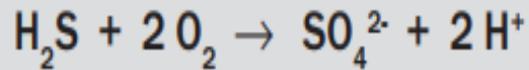
Debe tenerse en cuenta, la posibilidad de una adsorción competitiva en la que, además, del adsorbato A, puedan interaccionar con la superficie de otras especies. En este caso, los sitios activos estarán ocupados por moléculas distintas con diferentes constantes de equilibrio de adsorción. Para la molécula A, se tendrá un grado de recubrimiento θ_A , el cual vendrá expresado por la siguiente igualdad.

$$\theta_A = \frac{K_A c_A}{1 + \sum_i K_i c_i} \quad (14)$$

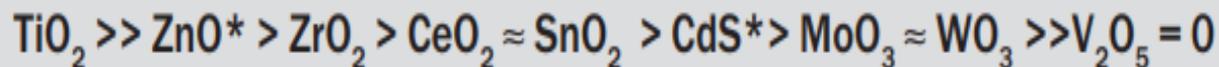
K_i y c_i , corresponden a las otras especies que también se adsorben sobre el sólido.

● OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE ALGUNOS CONTAMINANTES INORGÁNICOS

Es posible convertir diferentes aniones tóxicos en compuestos inofensivos o menos dañinos mediante un proceso de oxidación utilizando TiO_2 como fotocatalizador. Por ejemplo, el nitrito se oxida a nitrato; el sulfuro, el sulfito y el tiosulfato se convierten en sulfato; mientras que el cianuro se convierte en isocianato, en nitrógeno o en nitrato. En general, el elemento central (S, N, P, C, etc.) pasa a su estado de oxidación máximo. Estas reacciones se presentan en la Figura 2.



Catalizadores



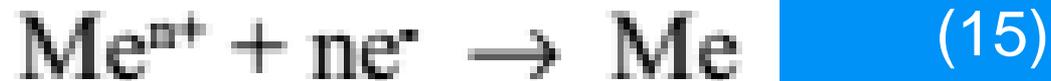
(*: $\{0\}$ *photocorrodes*) $\langle 0 \rangle$ *fotocorrosión* $\langle 0 \rangle$)

Figura 2. Descontaminación fotocatalítica de soluciones acuosas que contienen aniones comunes.

● ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE METALES PESADOS

Una de las aplicaciones de la fotocatalisis propuestas es la eliminación de metales pesados en efluentes acuosos.

Una posibilidad radica en la recuperación de metales preciosos disueltos, para lo cual se puede utilizar la capacidad reductora de un semiconductor para tratar de reducir el catión metálico.



Los semiconductores más utilizados tienen una capacidad reductora moderada. El hecho de que los potenciales rédox de los pares Me^{n+}/Me , en metales nobles, son suficientemente positivos que hace que la reducción transcurra con elevados rendimientos. A la vez, tiene lugar la contrarreacción que, en caso de no existir ninguna especie oxidable, corresponde a la oxidación del agua:



A partir de los resultados se observa que la eficiencia sigue el orden: $\text{Ag} > \text{Pd} > \text{Au} > \text{Pt} \gg \text{Rh} \gg \text{Ir} \gg \text{Cu}$. Esta diferencia de rendimientos se ha aprovechado para la separación de metales

Otra posibilidad de eliminación de iones metálicos tóxicos (deposición como óxido metálico), Por ejemplo: la eliminación de Pb^{2+} , Mn^{2+} , Tl^+ , Co^{2+} , etc., cuya oxidación da lugar a una nueva fase de este óxido, que se deposita sobre el fotocatalizador:



La eficiencia de la oxidación es proporcional al potencial de oxidación de los iones metálicos y, como se desprende de la estequiometría, aumenta con el pH del medio.

● DESTRUCCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS MEDIANTE SEMICONDUCTORAS PARTICULAS

A principio de los 80' se aplicó por primera vez la capacidad oxidativa del TiO_2 irradiado para obtener la mineralización de diferentes compuestos orgánicos de carácter contaminante, entre los que se encontraban el tricloroetileno, diclorometano, cloroformo y tetracloruro de carbono. El proceso fotocatalítico producido en estos casos es el siguiente:



La utilización de semiconductores para la descontaminación de aguas mediante fotocatalisis heterogénea conlleva una serie de requisitos a los que los semiconductores se han de ajustar:

i) Fotoactividad.

ii) Capacidad de absorber luz visible o, en su defecto, fotones del ultravioleta cercano.

iii) Química y biológicamente inertes.

iv) Fotoestabilidad (no sufrir degradaciones activadas por el proceso de adsorción de luz).

v) Bajo precio.

Clase de compuestos orgánicos	Ejemplos
Alcanos	Isobutano, pentano, heptano, ciclohexano, parafinas
Haloalcanos	Mono-, di-, tri- y tetraclorometano, tribromoetano, 1,1,1-trifloro-2,2,2 tricloroetano
Alcoholes alifáticos	Metanol, etanol, propanol, glucosa
Ácidos carboxílicos alifáticos	Ácidos fórmico, etanoico, propanoico, oxálico, butírico, málico
Alquenos	Propeno, ciclohexeno
Haloalquenos	1,2-dicloroetileno, 1,1,2-tricloroetileno
Aromáticos	Benceno, naftaleno
Haloaromáticos	Clorobenceno, 1,2-diclorobenceno
Nitrohaloaromáticos	Dicloronitrobenceno
Compuestos fenólicos	Fenol, hidroquinona, catecol, metilcatecol, resorcinol, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -cresol, nitrofenol
Halofenoles	2-, 3-, 4-Clorofenol, pentaclorofenol, 4-fluorofenol
Amidas	Benzamida
Ácidos carboxílicos aromáticos	Ácidos benzoico, 4-aminobenzoico, ftálico, salicílico, <i>m</i> -y <i>p</i> -hidroxibenzoico, clorohidroxibenzoico, clorobenzoico
Agentes tensoactivos	Dodecilsulfato de sodio, polietilenglicol, dodecilbencensulfonato sódico, trimetilfosfato, fosfato de tetrabutilamonio
Herbicidas, plaguicidas	Atrazina, prometron, propetrina, bentazona 2-4 D, monuron, etc.
Órganofosforados	DDT, paration, lindano, tetraclorovinifos, fenitrothion, etc.
Colorantes	Azul de metileno, rodamina B, naranja metilo, fluoresceína, rojo Congo

En la Tabla 1, se citan algunos compuestos orgánicos para los que se ha estudiado su oxidación fotocatalítica heterogénea.

Las etapas elementales que conducen a la mineralización de compuestos orgánicos en disolución acuosa corresponden a las ecuaciones (20)-(21), junto con las etapas propias de reacción del compuesto.



Compuesto inorgánico

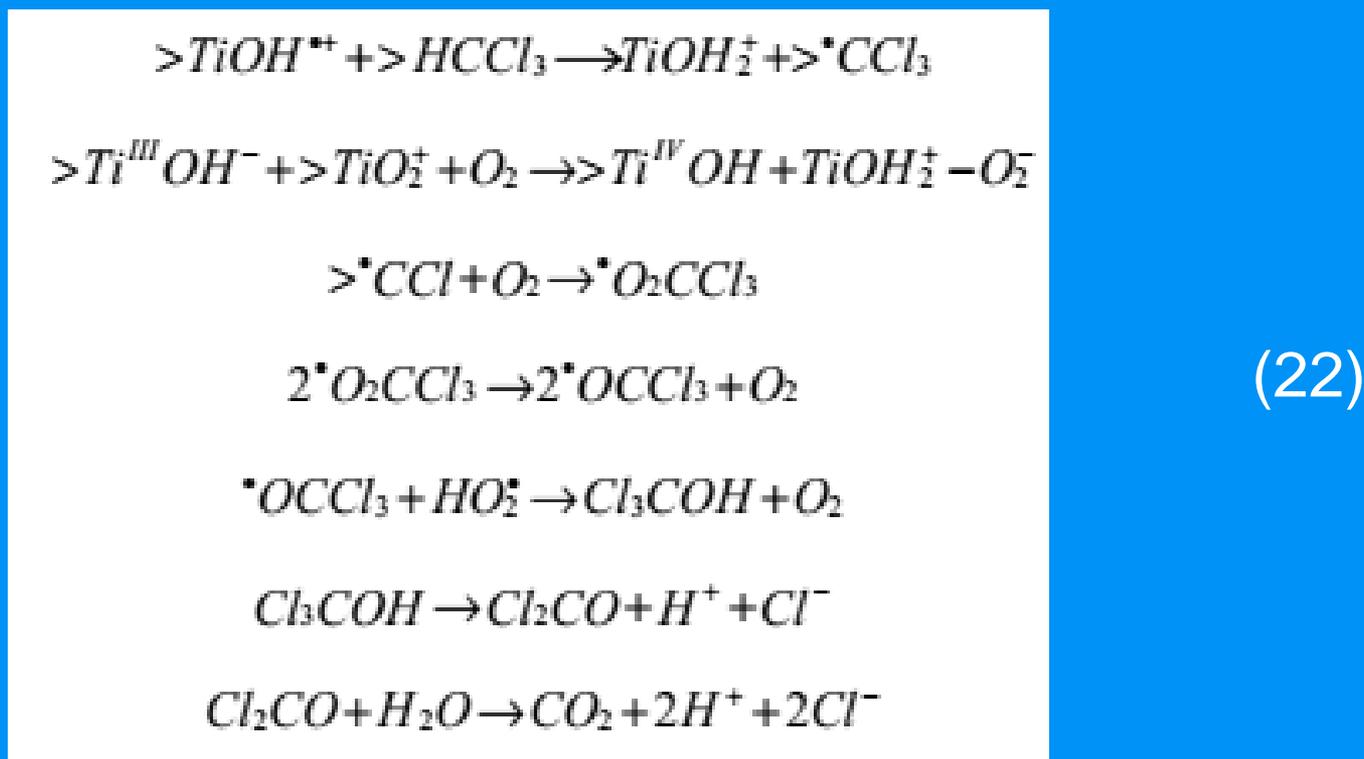
(20)



Compuesto inorgánico

(21)

Kormann y col., propusieron el siguiente mecanismo para la oxidación del cloroformo en presencia de TiO_2 e irradiación con fotones de $\lambda <$ a los 380 nm:



La primera etapa es la controlante de la velocidad del proceso.

● FOTOCATÁLISIS EN FASE GASEOSA

La recuperación de atmósferas contaminadas o la destrucción de gases de combustión se ha realizado usando procesos catalíticos heterogéneos convencionales. Aunque estos, no consiguen destrucciones drásticas de contaminantes en fase gaseosa. Además, están limitadas por las altas temperaturas de operación (200-900°C) y problemas de seguridad importantes.

La adsorción de contaminantes sobre C activo, también es otra técnica muy utilizada, aunque presenta el inconveniente de no ser destructiva, por lo que los cartuchos del adsorbente se deben regenerar y se debe dar una nueva solución para la fase contaminante concentrada obtenida.

Walker y col., estudiaron la fotooxidación heterogénea de metilbutanoles y detectaron deshidrogenación con formación de aldehídos y cetonas, y deshidratación con aparición de olefinas. La tendencia a oxidarse de estos alcoholes sigue el orden: secundario > terciario > primario.

La Figura siguiente muestra algunas de las etapas reactivas de los metilbutanoles descritas por Walker y col.

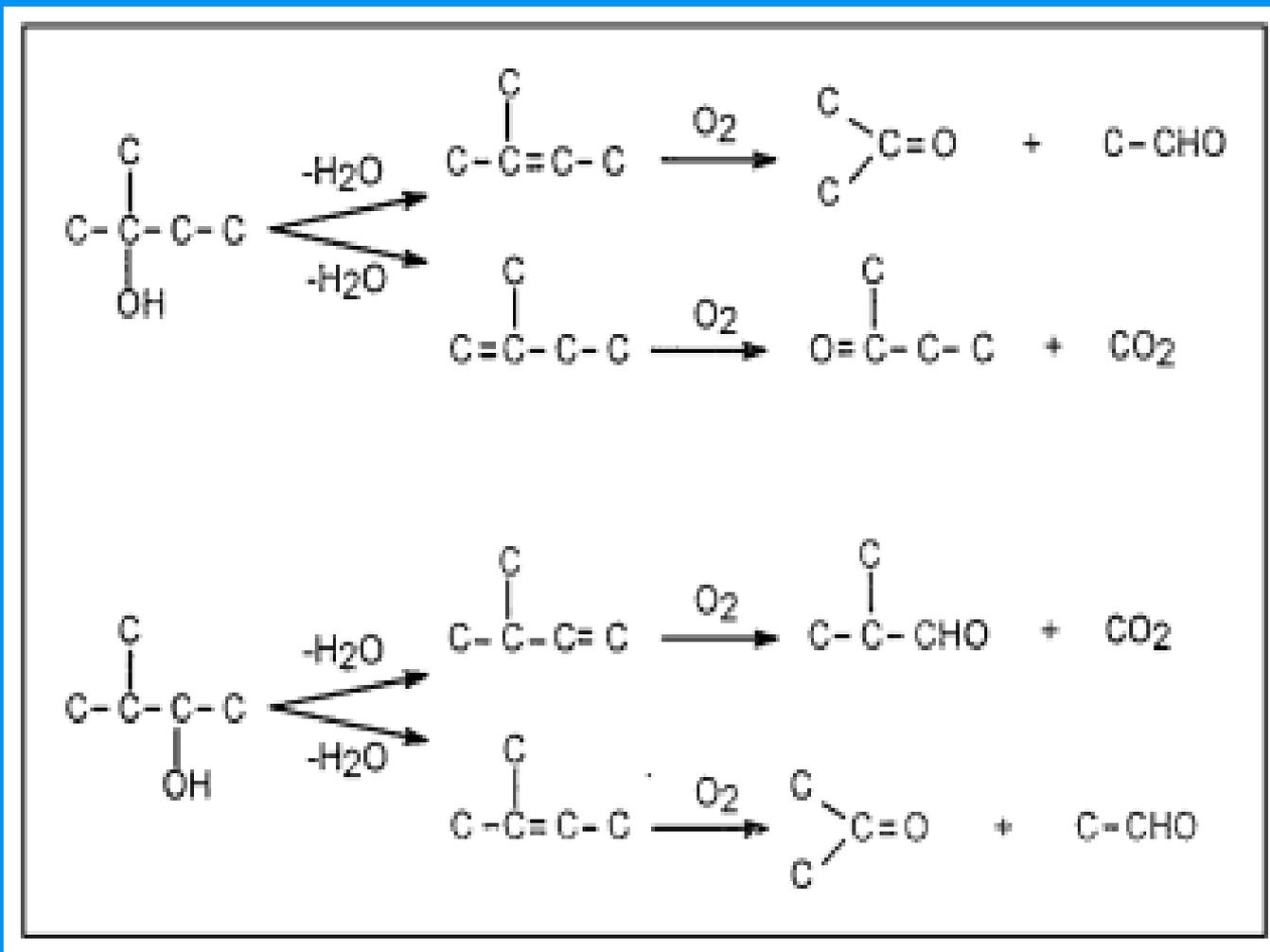


Figura 3. Algunas de las etapas reactivas de los metilbutanoles descritas por Walker y col.

● DESACTIVACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

Anteriormente, hemos demostrado las potenciales utilidades de la fotocatalisis heterogénea para la destrucción de contaminantes orgánicos o inorgánicos (fase acuosa y gaseosa).

No obstante, en todo el proceso catalítico heterogéneo, existe la posibilidad de que la superficie del catalizador se envenene (inactividad del mismo) y los efectos negativos, asociados a la pérdida de competitividad comercial de la tecnología.

Lo cierto es que no se dispone de ninguna evidencia sobre la desactivación de los semiconductores cuando son usados en fase acuosa, se cree que la disolución junto a su potencial solvatante, es capaz de limpiar continuamente la superficie del catalizador, evitando así su envenenamiento.

Lo cierto es que no se dispone de ninguna evidencia sobre la desactivación de los semiconductores cuando son usados en fase acuosa, se cree que la disolución, con su potencial solvatante, es capaz de limpiar continuamente la superficie del catalizador, evitando así su envenenamiento

Aunque, se han detectado varios casos de desactivación de procesos fotocatalíticos heterogéneos en fase gaseosa. Por ejemplo, la oxidación de 1-butanol con TiO_2 , en donde se encontró que el porcentaje de 1-butanol degradado disminuye con las irradiaciones sucesivas. Además, la actividad del TiO_2 no puede recuperarse con el sólo paso de aire no contaminado en oscuridad, y es necesario aplicar simultáneamente la radiación. Esta evidencia señala la formación de depósitos de naturaleza orgánica (potencialmente oxidables), poco volátiles, y cuya cinética de degradación es notablemente más lenta que la del producto de partida.