

EL PAPEL DE LA FOTOCATÁLISIS EN LA PROTECCIÓN AMBIENTAL Y QUÍMICA VERDE

Hernández Laverde Mónica Sirley, Gloria Astrid Prieto Suarez

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Av. Central del Norte 39-115, Código Postal 150003. Tunja, Boyacá, Colombia.

monica.hernandez06@uptc.edu.co

<u>PALABRAS CLAVE</u>	<u>RESUMEN:</u>
Fotocatálisis	En la actualidad ha tomado gran importancia las investigaciones dirigidas a la protección y descontaminación del medio ambiente, enfocadas hacia el cumplimiento de los principios de la química verde o sustentable. Por tal razón, un gran número de grupos de investigación alrededor del mundo encaminan sus trabajos y esfuerzos a las reacciones de fotocatalisis heterogénea aplicada a la descontaminación del aire, suelo, agua y a la producción de energía química a partir de energía luminosa. A nivel industrial compañías japonesas producen pinturas antibactericidas y superficies autolimpiables, así como realización de estudios en animales para tratamiento de tumores. El dióxido de titanio es el fotocatalizador más usado en descontaminación ambiental de aire y agua ya que es un material inerte, de bajo costo y con gran densidad de sitios activos lo cual favorece la formación de los pares electrón-hueco.
Dióxido de titanio	
Química Verde	

ROLE OF PHOTOCATALYSIS IN ENVIRONMENTAL PROTECTION AND GREEN CHEMISTRY

KEYWORDS

Photocatalysis
Titanium dioxide
Green Chemistry

ABSTRACT: Currently the investigations directed the protection and decontamination of the environment has become more and more relevant, focused towards the fulfillment of the beginning of green or sustainable chemistry. For that reason a great number of groups about the world direct his investigations to the reactions of heterogeneous photocatalysis applied to the decontamination of the air, soil, water and to production of chemical energy from luminous energy. At industry level, Japanese companies produce antibactericidal paintings and surfaces self-cleaning as well as studies in animals for treatment of tumors. The titanium dioxide is the photocatalyst most used in environmental decontamination since it is an inert material, of low cost and it there has a great density of active sites it favors the formation of the couples electron - hole.

INTRODUCCION

El concepto de química verde como aquella que se “ocupa del diseño de productos o procesos químicos que reducen o eliminan el uso y producción de sustancias peligrosas” a tomado gran importancia en los últimos años con el fin de ayudar a la industria química a prevenir la contaminación ambiental [1].

En 1998 P. Anastas y J.C. Warner en su libro *Green Chemistry: Theory and Practice* publican los doce principios de la química verde o también conocida como química sostenible que se relacionan a continuación:

- Es mejor prevenir la formación de residuos que tratar de destruirlos una vez se hallan formado.
- Los métodos sintéticos deben ser diseñados para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todos los materiales usados en el proceso.
- Siempre que sea posible, se deben diseñar metodologías sintéticas para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad tanto para el hombre como para el medio ambiente.
- Se deben diseñar productos químicos que, preservando la eficacia de su función, presenten una baja toxicidad.
- Se debe evitar en lo posible las sustancias auxiliares (disolventes, reactivo de separación, etc.) y en el caso que se utilicen se intentara que sean lo más inocuas posible.
- Las necesidades energéticas deben ser consideradas en relación a sus impactos ambientales y económicos. Se intentaran llevar a cabo los métodos sintéticos a temperatura y presión ambiental.
- Las materias primas deben ser renovables en vez de agotables, en la medida que esto resulte técnica y económicamente viable.
- Se evitara en lo posible la formación de derivados (grupos de bloqueo, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).
- Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son preferibles a los estequiométricos.
- Los productos químicos se diseñaran de manera que, al finalizar su función, no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inerte.
- Se desarrollaran metodologías analíticas que permitan una monitorización y control a tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.
- Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de manera que se minimice el peligro potencial de accidentes químicos incluidos las emanaciones explosiones e incendios.

Actualmente, es constante la preocupación de la comunidad científica y de los entes gubernamentales por proteger el medio ambiente, puesto que se afronta la contaminación por metales pesados, fenol, formaldehído, óxidos de carbono, óxidos de azufre y un gran número de compuestos químicos contaminantes procedente de la industria, como son pesticidas y fertilizantes provenientes de los cultivos en el campo, de hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y óxidos de carbono producidos por

los medios de transporte, todos estos responsables de la contaminación en aire, suelo y agua [2].

Las buenas prácticas de laboratorio, el uso de la química verde y las recomendaciones para conservar el ambiente no son suficientes, por lo cual se hace necesario introducir procesos para mitigar los efectos de la contaminación existente, es así como en los últimos años se ha impulsado la aplicación de la fotocatalisis en la descontaminación ambiental.

DISCUSIÓN

El proceso de descontaminación por medio de fotocatalisis cumplen varios principios de química verde como son el principio 3 y 4 ya que el fotocatalizador es inocuo, (principio 5), la reacción fotocatalítica no usa sustancias auxiliares, (principio 6), la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente es decir en condiciones suaves y bajo consumo de energía, (principio 7), el fotocatalizador es activo bajo la luz ultravioleta lo que permite que esta técnica se lleve a cabo usando luz solar como fuente de energía lo que la convierte en una alternativa asequible y de bajo costo, (principio 8), es una reacción que no produce derivados, (principio 9), la reacción catalítica es selectiva, (principio 10) el catalizador luego de cumplir su función se puede recuperar, de esta forma se deduce que la fotocatalisis es un ejemplo claro de química verde o sustentable.

A continuación se define la fotocatalisis heterogénea y su mecanismo de acción así como la utilización del TiO_2 y las aplicaciones en recuperación y/o descontaminación medioambiental que se están usando actualmente con gran éxito.

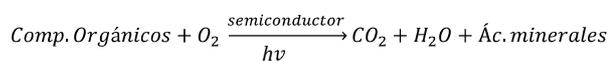
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

La fotocatalisis heterogénea está basada en la capacidad que tiene el óxido semiconductor o fotocatalizador para adsorber fotones y reactivos simultáneamente. Primero el semiconductor es activado por la excitación fotónica proveniente de la luz UV artificial o el sol como fuente natural. La energía del fotón es absorbida por el fotocatalizador y como consecuencia se generan los pares electro-hueco ($e^- - h^+$), electrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia [3] como se observa en la Reacción 1:



(Reacción 1) Generación del par electrón-hueco

Espontáneamente y de forma simultanea ocurre la adsorción de los reactivos que de acuerdo a su potencial redox, se produce la transferencia de fotón-hueco hacia la molécula donora (corresponde a transferencia de electrones desde la molécula danora de e^- hacia el semiconductor) ó electrones hacia la molécula aceptora. Luego cada ion reacciona para formar productos intermediarios hasta los productos finales ó mineralización, la reacción fotocatalítica ocurre en la superficie en la interface líquido-sólido o gas-sólido. La degradación y mineralización de los compuestos orgánicos contaminantes se da según la reacción global (reacción 2):



(Reacción 2) Mineralización de compuestos orgánicos

FOTOCATÁLISIS CON TiO_2 .

El efecto fotocatalítico del dióxido de titanio se conoce desde 1972 cuando A. Fujishima y K. Honda descubrieron que al exponer este óxido a luz visible, podía producir la disociación fotocatalítica del agua. En adelante el interés en el tema ha crecido de forma considerable, lo que se evidencia en el gran número de investigaciones en Fotocatalisis y en la cantidad de citas del trabajo pionero de Honda [4].

El dióxido de titanio comercial Degussa P25 tiene el 75% de anatasa y 25 % de rutilo, con un área superficial específica de $50 \text{ m}^2\text{-g}^{-1}$ y un diámetro medio de partícula de 21 nm, es el estándar en aplicaciones medioambientales para fotocatalisis [5].

El dióxido de titanio absorbe radiación en el UV cercano ($\lambda < 380 \text{ nm}$) generando pares electrón/hueco, como se indica en la ecuación 1 y se representa en la Figura 1.

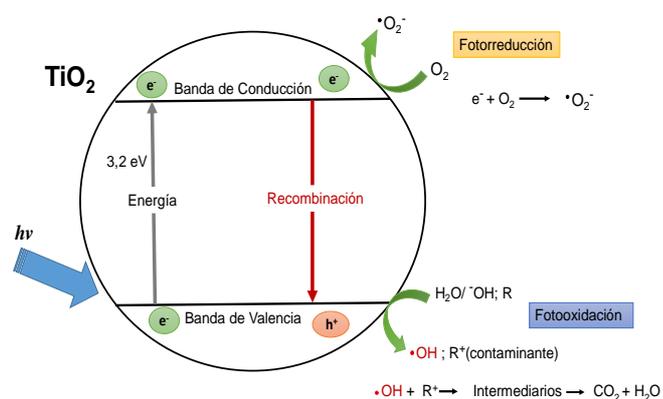
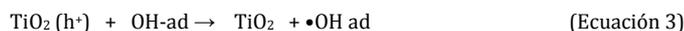


Figura 1. Mecanismo de la reacción fotocatalítica basada en TiO_2 (adaptado de Parra) [6].

En presencia de especies redox adsorbidas en la superficie del semiconductor y bajo iluminación, se originan simultáneamente en la superficie reacciones de oxidación y de reducción; los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción, como se representa en la Figura 1. Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con agua (Ecuación 2) o con iones OH^- (Ecuación 3), generando radicales $\bullet\text{OH}$.



Los procesos fotocatalíticos orientados a la remediación ambiental se llevan a cabo en presencia de oxígeno, siendo este la principal especie aceptora de electrones (Ecuación 4).



Cuando se adiciona peróxido de hidrógeno este aumenta considerablemente la velocidad de la fotodegradación, debido a la mayor generación de radicales $\bullet\text{OH}$ (Ecuación 5) [6].



Los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas de dióxido de titanio, son oxidados por los radicales hidroxilos generados durante el proceso.

Cinética de la Reacción.

La reacción de degradación en fotocatalisis heterogénea se lleva a cabo en cinco pasos que son:

1. Transferencia de los reactivos de la fase fluida a la superficie del material semiconductor.
2. Adsorción de los reactivos.
3. Reacción superficial.
4. Desorción de los productos de la reacción.
5. Difusión en la fase fluida.

La influencia de la concentración inicial del contaminante en la velocidad de reacción de degradación fotocatalítica de la mayoría de los compuestos orgánicos está descrita por una cinética de primer orden, la cual sigue el modelo de Langmuir - Hinshelwood Ecuación 6. Este ha sido modificado para adecuarse a reacciones que ocurren en interfases sólido-líquido [7,8].

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC}$$

Ecuación 6. Langmuir - Hinshelwood.

Donde r y C son la velocidad de desaparición y la concentración inicial del compuesto a degradar respectivamente. K representa la constante de equilibrio de adsorción de las moléculas del contaminante sobre las partículas de semiconductor y k_r la velocidad limitante de la reacción a la máxima cobertura bajo condiciones experimentales [9]. Integrando la ecuación 6, tenemos:

$$t = \frac{1}{K k_r} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{C_0 - C}{k_r}$$

Ecuación 7. Integrada de Langmuir - Hinshelwood.

Donde t es el tiempo en minutos requerido para convertir C₀ en C. Cuando se tienen bajas concentraciones, el término KC de la Ecuación 6 es mucho menor que 1, y la reacción se convierte en una reacción de orden aparente 1, de tal forma que la Ecuación 7 puede escribirse de la siguiente forma:

$$\frac{\ln C_0}{C} = k_r Kt = k' t$$

Ecuación 8. Cinética de la Reacción de Primer Orden.

Donde k' representa la constante de velocidad aparente para la degradación fotocatalítica.

Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico.

Diferentes parámetros influyen en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y estos resultan determinantes en la eficiencia global de la reacción, algunos de ellos se mencionan a continuación[10]:

pH: El proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido 3<pH<5. El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador esto se refleja en la velocidad de degradación.

Características y concentración del fotocatalizador: El dióxido de titanio producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el catalizador no soportado más empleado en fotocatalisis ya que hasta ahora ha mostrado una mayor efectividad en la descontaminación del agua.

La concentración óptima del catalizador es aquella en la que todas las partículas están iluminadas y no existe un exceso que pueda originar un efecto pantalla y enmascarar parte de la superficie.

Temperatura: La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se afecta apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema cuando se hace degradación de compuestos orgánicos, pero en la eliminación microbiana es un factor determinante.

Intensidad de la radiación: En la Figura 1 se muestra la influencia de la intensidad de la radiación en la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de reacción de 1 a 0,5 significa que la recombinación del par electrón-hueco (e⁻ y h⁺) comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden de reacción a cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los reactores cuando se usa radiación solar.

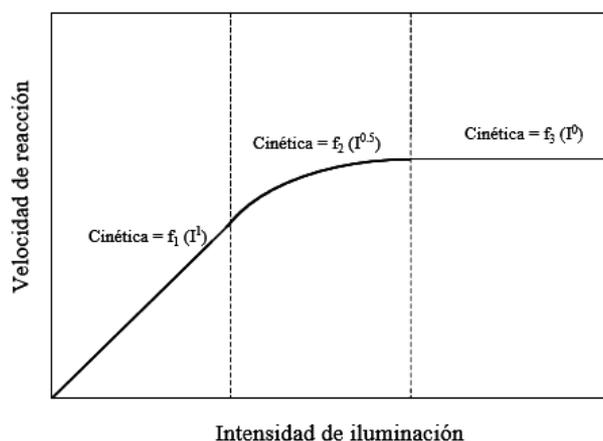


Figura 1. Relación entre la Intensidad de iluminación y la velocidad de reacción[10].

Diseño del reactor: Los parámetros del diseño y tipo de reactor juegan un papel importante en el resultado final de la reacción; factores como geometría, óptica, distribución de luz, tipo de flujo, influyen en el rendimiento final del proceso.

Naturaleza y concentración del contaminante: La cinética de degradación de compuestos generalmente sigue la ecuación de Langmuir-Hinshelwood

Aditivos: Determinadas sustancias pueden influir en la eficacia del proceso de fotocatalisis, inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de los iones en el catalizador, que compiten con la adsorción en la superficie con el contaminante.

El oxígeno es el oxidante más empleado, el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. El segundo oxidante más

estudiado es el peróxido de hidrógeno. En la gran mayoría de casos, la velocidad del proceso aumenta en el siguiente orden: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$ [11].

APLICACIONES DE LA FOTOCATÁLISIS

Descontaminación Ambiental

La fotocatalisis heterogénea representa una excelente alternativa frente a los procesos convencionales para el tratamiento de aguas residuales. Esta tecnología incluye la generación de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo $\bullet OH$, que tiene gran poder oxidante debido a su elevado potencial redox (2.80 V), sólo superado por el flúor [12].

Entre las ventajas de la fotocatalisis en tratamiento de aguas residuales se encuentra que es una operación sencilla, muy eficiente en la degradación de compuestos orgánicos persistentes no-biodegradables, alta eficiencia en la eliminación de carga microbiana, flexibilidad en el diseño, utiliza espacios pequeños para su montaje, aprovechamiento de la energía solar y no se genera lodos.

A. Mera [13] y C. Guarín [14] han estudiado la degradación de colorantes (verde de bromocresol, fenolftaleína y naranja de metilo) en residuos líquidos por fotocatalisis con TiO_2 Degussa P25 y han obtenido resultados con una degradación de 84,10% de verde de bromocresol y una mineralización de 82.5% de DQO, para los otros dos colorantes se obtuvo una degradación del 90-99% y una mineralización del 87% de DQO.

Se han realizado investigaciones y revisiones bibliográficas en el tema de fotocatalisis heterogénea donde se concluye que esta técnica es prometedora en el tratamiento de aguas residuales, este sistema permite el aprovechamiento de la energía solar para eliminar compuestos orgánicos a través de reacciones redox y el cambio del estado de oxidación de los metales pesados para poderlos adsorber en la superficie del fotocatalizador y extraerlos de los efluentes [10-13].

La tendencia actual es la producción de materiales fotocatalíticos más eficientes por lo que Murcia y colaboradores han realizado diferentes estudios con fotocatalizadores basados en TiO_2 modificado por diferentes métodos de tratamiento de la titania, estos materiales se han evaluado en múltiples reacciones orientadas a la descontaminación ambiental [14, 15].

Generación de Energía.

La fotocatalisis heterogénea ha sido ampliamente estudiada en la generación de hidrógeno como fuente de energía desde 1972 cuando Honda y Fujishima descubrieron que al exponer el dióxido de titanio a luz visible, podía producir la disociación fotocatalítica del agua generaron hidrógeno según la reacción 3. En adelante el interés en el tema ha crecido de forma exponencial, lo que se evidencia en el gran número de investigaciones en Fotocatalisis y en la cantidad de citaciones del trabajo pionero de estos autores hasta la fecha ha sido citado 19.123 veces. [4]



Reacción 3. Generación de Hidrogeno.

Este tipo de reacción fotocatalítica se lleva a cabo en ausencia de oxígeno a diferencia de la reacción de degradación fotocatalítica. Es considerada comúnmente como una fotosíntesis artificial pues al igual que la

M.S.Hernández Laverde y G.O.Prieto Suarez / Inv. Jov. 4 (1) (2017) 40-44

fotosíntesis natural de las plantas verdes la energía luminosa es convertida en energía química. Esta reacción de descomposición presenta un cambio de energía de Gibbs (237,2 KJ/mol), por tanto esta reacción se encuentra limitada termodinámicamente, representando una reacción endergónica. Por tal razón hace varias décadas investigadores han buscado mejorar la eficiencia de este proceso.

Se ha trabajado principalmente en disminuir la recombinación electrón-hueco, dado que el tiempo para que los electrones reaccionen es mayor (ms) que el tiempo necesario para tal recombinación (ns) [3]. Así que los electrones y los huecos necesitan ser captados para incrementar la separación de cargas. Una de las metodologías más empleadas es la deposición de metales en la superficie del fotocatalizador. Una de las metodologías más empleadas es la deposición de metales en la superficie del fotocatalizador, entre los metales usados está el platino, paladio, oro, plata y rodio. Otra metodología usada para evitar la recombinación de cargas es la adición de agentes de sacrificio adecuados (donantes de electrones) al sistema fotocatalítico como lo es por ejemplo usar agua en presencia de compuestos orgánicos debido a que la molécula orgánica capta los huecos fotogenerados de manera más eficiente que el agua, teniendo como resultado la inhibición de la recombinación electrón-hueco, este proceso es termodinámicamente más factible que la descomposición directa de agua [21].

Otras aplicaciones desarrolladas recientemente por compañías japonesas, son:

1. La descontaminación de ambientes a través de la utilización de filtros impregnados con TiO_2 , que son iluminados y capaces de degradar sustancias causantes de mal olor [22].
2. Pinturas de esterilización fotocatalítica para revestimientos antibactericidas y auto-limpiantes de paredes, en centros quirúrgicos [22].
3. Vidrios y espejos antiempañantes [22].
4. Lámparas auto-limpiables para iluminación de túneles [23].
5. Tratamiento de tumores cancerosos, hasta ahora solo estudiado en animales [24].

REFERENCIAS

- [1] P. T. Anastas, L. B. Bartlett, M. M. Kirchoff, and T. C. Williamson, "The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry," *Catalysis Today*, 55, **2000**, 11–22.
- [2] L. Hernández, R. González N. Gutierrez, S. Merchan, Y. Martinez, J. Perez, J. Rodriguez, M. Vallejo, *Contaminación Ambiental en Colombia I, Problemas Ambientales Globales y Nacionales*. Bogotá, Colombia: Edición movimiento político Mira, **2010**.
- [3] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, 95, **1995**, 69–96.
- [4] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.," *Nature*, 238, **1972**, 37–38.
- [5] A. Mills and S. Lee, "A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 152, **2002**, 233–247.
- [6] S. Parra, "Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects.," Tesis doctoral, Présentée au département de génie rural, École Polytechnique Fédérale De Lausanne, Lausanne, **2001**.

- [7] A. Haastrick, O. M. Kut, E. Heinzle, "TiO₂ -Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor" *Environ. Sci.Tech*, 30, **1996**, 817-824,
- [8] W. Weis, W. Ranke, "Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers" , *Progr. Surf. Sci.*, 70, **2002**, 1-151.
- [9] M. Vob, D. Borgmann, G. Wedler. "Characterization of Alumina, Silica, and Titania Supported Cobalt Catalysts", *J. Catal.*, 212, **2002**. 10-21.
- [10] J. Blanco, S. Malato, C. Estrada E. Bandala, S. Gelover, T. Leal, "Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del arte". Eliminación de contaminantes por Fotocátalisis heterogénea. M.A. Blesa. Ed CYTED: La Plata. Argentina, **2001**, 51-76.
- [11] J. Pey., "Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocátalisis Solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles.," Tesis doctoral , departamento de ingeniería textil y papelera, Universidad Politecnica De Valencia, Valencia, **2008**.
- [12] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, and R. Marotta, "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", *Catalysis Today*, 53, **1999**, 51-59.
- [13] A. Mera, "fotocátalisis heterogénea util en el tratamiento de residuos líquidos en el laboratorio," *Red Iberoam. en Gest. y aprovechamiento residuos*, **2009**, 1-13.
- [14] C. Guarín, A. Mera, "Fotocátalisis heterogénea con TiO₂ para el tratamiento de desechos líquidos con presencia del indicador verde de bromocresol.," *Rev. Ing. Univ. Medellín*, 10, **2011**, 79-88.
- [15] L. Garcés, G. Peñuela, "Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en aguas," *Rev. Lasallista de igestig*, 02, **2005**, 21-25.
- [16] L. Garcés, E. Mejía, J. Santamaría, "La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales," *Rev. Lasallista Investig.*, 01, **2003**, 83-92.
- [17] E. Gil, "Fotocátalisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos," *Rev. Univ. EAFIT*, 127, **2002**, 59-64.
- [18] J. A. Arroyave-Rojas, L. F. Garcés-Giraldo, A. F. Cruz-Castellanos, "Comparación de tecnologías de oxidación (TAO's) para la degradación del pesticida Mertect," *Nova*, 9, **2011**, 32-37.
- [19] J. J. Murcia, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, J. Araña, and J. M. Doña-Rodríguez, "Correlation study between photo-degradation and surface adsorption properties of phenol and methyl orange on TiO₂ Vs platinum-supported TiO₂," *Appl. Catal. B Environ.*, 150-151, **2014**, 107-115.
- [20] J. J. Murcia, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, J. Araña, and J. M. Doña-Rodríguez, "Study of the phenol photocatalytic degradation over TiO₂ modified by sulfation, fluorination, and platinum nanoparticles photodeposition," *Appl. Catal. B Environ.*, 179, **2015**, 305-312.
- [21] I. Rossetti, "Hydrogen Production by Photoreforming of Renewable Substrates," *ISRN chemical engineering*, 2012, **2012**, 1-21.
- [22] R. Nogueira, W. Jardim., "Solar Photodegradation of Water Contaminants using Potassium Ferrioxalate", *J. Adv. Oxid. Technol.* 4, **1999**, 01-04.
- [23] A. Fujishima, T. Rao, D. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C.*, 1, **2000**, 1-21.
- [24] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, "Selective Killing of a asingle cancerous T24 cell with TiO₂ semiconducting microelectrode under irradiation.," *Chem. Lett.*, 1995, **1995**, 185-186.