

Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea

J. M. Herrmann

Laboratorio de Química del Medioambiente,
(LACE, UMR CNRS N° 5634), Université
Claude Bernard Lyon1, bâtiment J. Raulin, 43
bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne
Cedex, Francia, Teléfono: (33) 4 72 43 29
79; fax: (33) 4 72 44 84 38, correo electróni-
co: jean-marie.herrmann@univ-lyon1.fr.

1. Introducción

La fotocátalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de oxígeno (con ^{18}O) e hidrógeno (con deuterio), depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc. [1]. Usada para descontaminación o desinfección, se la puede considerar como una de las nuevas «Tecnologías Avanzadas de Oxidación» (TAO) para los tratamientos de purificación de aire y agua (ver Capítulo 5). Recientemente varios libros y reseñas han discutido este problema [1-12]. Una reseña reciente informo que existen más de 1.200 referencias sobre el tema [12]. Cabe señalar especialmente la única reseña en español, ya mencionada a lo largo de este libro [13].

La fotocátalisis heterogénea puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas. En cuanto a la catálisis heterogénea clásica, el proceso general puede descomponerse en cinco pasos independientes:

- 1) Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie.
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactivos.
- 3) Reacción en la fase adsorbida.
- 4) Desorción del/de los producto/s.
- 5) Remoción de los productos de la región interfacial.

La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica según se explica en el siguiente párrafo. El modo de activación no tiene relación con los pasos 1, 2, 4 y 5, aunque sí existen la fotoadsorción y la fotodesorción de algunos reactivos, principalmente del oxígeno. El paso 3 contiene todos los procesos fotoelectrónicos y puede descomponerse de la siguiente manera:

Paso 3: Reacción en la fase absorbida.

3.1 **Absorción de los fotones *por el sólido pero no por los reactivos*.** En la fase adsorbida no hay fotoquímica. En este sentido la fotocatalisis difiere fundamentalmente de la fotosensibilización discutida en los Capítulos 14 y 15.

3.2 Creación de pares de electrón-hueco que se disocian en fotoelectrones y fotohuecos positivos (vacancias electrónicas).

3.3 Reacciones de transferencia de electrones tales como ionisorción¹ (en el caso del O₂, NO, etc.), neutralización de cargas, formación de radicales, reacciones superficiales, etc.

Todos estos procesos se describen en la próxima sección.

En este capítulo, después de una discusión detallada de los procesos fotofísicoquímicos que participan en la fotocatalisis, se presentarán las diferentes aplicaciones, especialmente en el área del tratamiento de aguas. La tendencia actual es el uso de fotocatalizadores de dióxido de titanio en lechos fijos para la purificación tanto del aire como del agua. También se está desarrollando, dentro del marco del programa europeo SOLWATER, la ingeniería fotocatalítica con plantas piloto, especialmente en el campo de la fotocatalisis solar, bautizada por el autor con el nombre de *helio-fotocatalisis*.

2. Principio de la catálisis heterogénea

Cuando un catalizador semiconductor SC de tipo calcogenuro (óxidos o sulfuros) es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la de la energía del *bandgap* E_G (hv = E_G), ocurre una **absorción** de estos fotones y una creación dentro del conjunto de pares electrón-hueco, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en fotohuecos en la banda de valencia (figura 1). Este tema es discutido en más detalle en el Capítulo 9.

Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una **adsorción** espontánea y, dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se verifica una transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras, mientras que un fotohueco positivo es transferido a una molécula donora (en realidad la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donador al sólido).



Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de las reacciones (1-3), la excitación fotónica del catalizador aparece como el primer paso de la activación de todo el sistema de catálisis. De allí que el fotón eficiente debe considerarse como un reactivo y el flujo de fotones como una fase fluida especial, la *fase electromagnética*. La energía del fotón debe adecuarse a las propiedades de absorción del catalizador, no de los reactivos. La activación del proceso pasa por la excitación del sólido pero no por la de los reactivos: *no hay proceso fotoquímico en la fase adsorbida* sino un verdadero régimen fotocatalítico heterogéneo como se demostrará más adelante.

¹ En inglés, ionosorption, adsorción acompañada por ionización

La actividad fotocatalítica o el rendimiento cuántico definido en la sección 4.6 puede verse reducido por la recombinación de electrones-hueco para formar un centro neutro N, según se describe en la figura 2, con liberación de una cantidad de energía E (igual a la del fotón absorbido), normalmente en forma de calor.



Figura 1. Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de dióxido de titanio. (N: centro neutro; E: energía (luz $h\nu \leq h_i$ o calor)

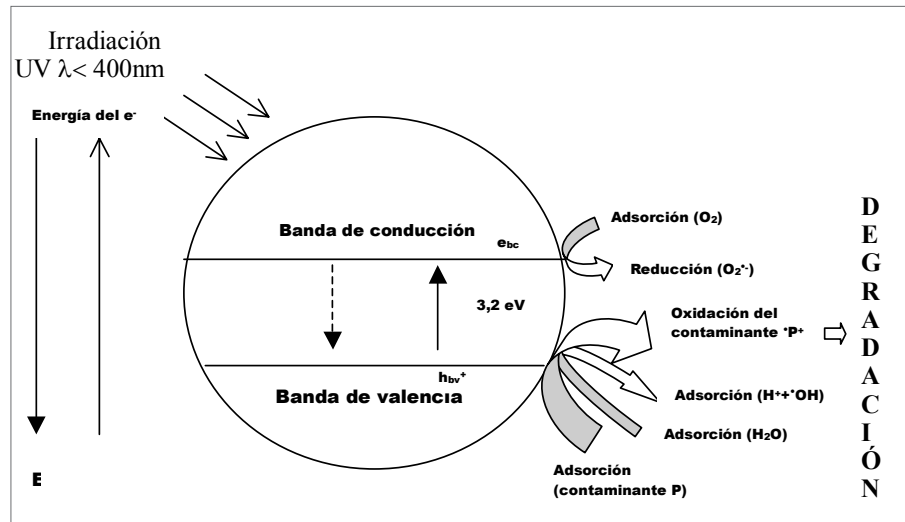
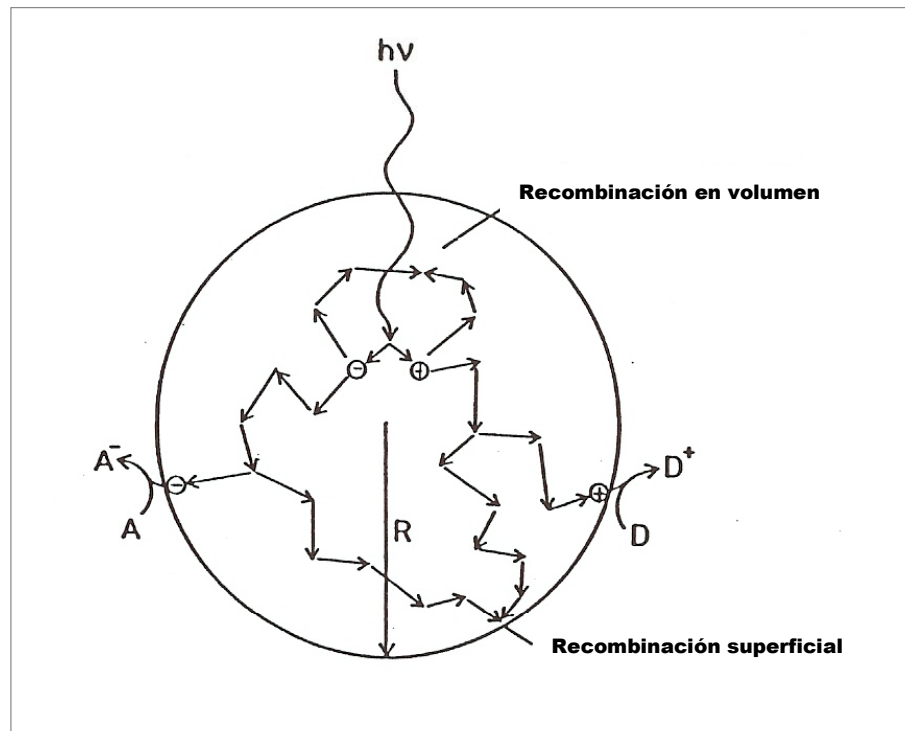


Figura 2. Destino de los electrones y de los huecos dentro de una partícula esférica de titanio en presencia de moléculas aceptoras (A) y (D) (según el fallecido Dr.H. Gerisher, p.1 en la ref. [14]).



3. Catalizadores

Se han utilizado varios calcogenuros (óxidos y sulfuros): TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , CdS , ZnS , etc. Se observa en general que los mejores desempeños fotocatalíticos, con máximos rendimientos, se obtienen siempre con dióxido de titanio. Además, la anatasa es la forma alotrópica más activa entre las diferentes formas disponibles, ya sea natural o artificial (rutilo y brookita). En todos los sistemas descritos en el presente capítulo, el catalizador utilizado fue titania (TiO_2 Degussa P-25, 50 m²/g, principalmente anatasa), a menos que se indique lo contrario. Este tema se discute en más detalle en el Capítulo 9.

Dependiendo de la reacción considerada, es posible elegir diferentes fotorreactores:

Para experimentos de laboratorio, se utilizan fotorreactores en *batch* tipo *slurry*, ya sea con agitación mecánica o magnética, iluminados con lámparas. Para la detoxificación fotocatalítica es especialmente importante el fotorreactor experimental piloto de la Plataforma Solar Almería, que ha sido descrito en detalle por Malato y Blanco [15-17].

4. Influencia de los parámetros físicos que gobiernan la cinética

Todos los resultados se resumen en los cinco diagramas de la figura 3.

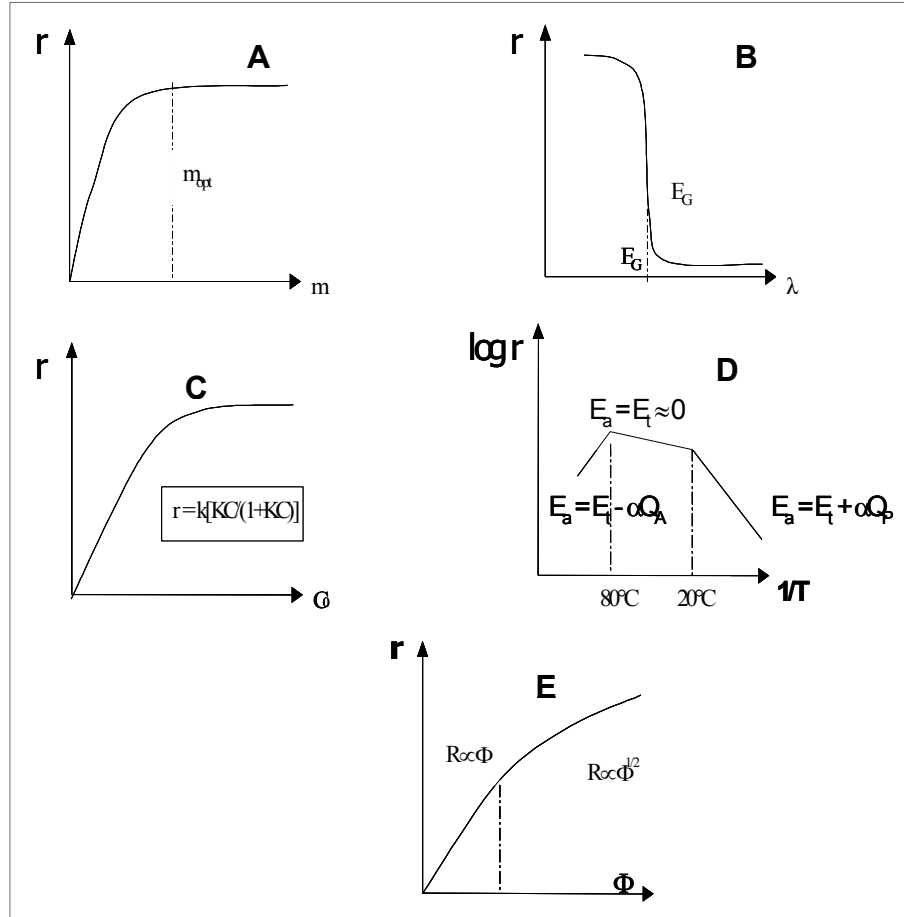
4.1. Masa del catalizador

Ya sea que se trate de fotorreactores de flujo estáticos, de mezcla o dinámicos, se suele encontrar que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa m del catalizador (figura 3(a)). Esto indica un verdadero régimen catalítico heterogéneo. Sin embargo, por encima de un cierto valor de m , la velocidad de reacción se nivela y se independiza de m . Este límite depende de la geometría y de las condiciones de funcionamiento del fotorreactor. Estos límites corresponden a la cantidad máxima de TiO_2 en la que todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta, están completamente iluminadas. Para cantidades mayores de catalizador, ocurre un efecto de filtrado de las partículas en exceso, lo que enmascara parte de la superficie fotosensible. Para aplicaciones, esta masa óptima de catalizador debe elegirse de manera de (i) evitar un exceso inútil de catalizador y (ii) asegurar la absorción total de los fotones eficientes. Estos límites varían entre 0,2 y 2,5 g/L de titania en fotorreactores *batch* tipo *slurry*.

4.2. Longitud de onda

Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador (figura 3(b)), con un umbral correspondiente a la energía del *bandgap*. Para TiO_2 con $E_G = 3,02$ eV, es necesario: $\lambda = 400$ nm, es decir, longitudes de onda del UV cercano (UV-A).

Figura 3. Influencia de los diferentes parámetros físicos que gobiernan la cinética de la fotocatalisis: velocidad de reacción r ; (A): masa del catalizador m ; (B): longitud de onda λ ; (C): concentración inicial c del reactivo; (D): temperatura T ; (E): flujo radiante F .



4.3. Concentración inicial

En general, la cinética sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood que confirma el carácter catalítico heterogéneo del sistema; la velocidad r varía proporcionalmente con el grado de cubrimiento θ , ecuación (5), donde k es la verdadera constante de la velocidad, K es la constante del equilibrio de adsorción y C es la concentración instantánea.

$$r = k \theta = k \left(\frac{KC}{1+KC} \right) \quad (5)$$

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

4.4. Temperatura

A causa de la activación fotónica, no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos, ya que pueden funcionar a temperatura ambiente. La verdadera energía de activación E_t , relativa a la verdadera constante de velocidad k ($k = k_0 \exp(-E_t/RT)$), es nula, mientras que la energía de activación aparente E_a a menudo es muy

pequeña (unos pocos kJ/mol) en el rango de temperaturas medias ($20^{\circ}\text{C} \leq t \leq 80^{\circ}\text{C}$). Esto significa que la temperatura es un parámetro secundario.

Sin embargo, a temperaturas muy bajas ($-40^{\circ}\text{C} \leq t \leq 0^{\circ}\text{C}$), la actividad disminuye y la energía de activación E_a se vuelve positiva (figura 4(d)) y tiende al calor de adsorción de un producto final que se ha convertido en inhibidor.

En contraste, a temperaturas «altas» ($t \geq 70-80^{\circ}\text{C}$) para diversos tipos de reacciones fotocatalíticas, la actividad disminuye y la energía de activación aparente se vuelve negativa (figura 3(d)). La adsorción exotérmica del reactivo A se ve desfavorecida y tiende a limitar la reacción.

Como consecuencia, la temperatura óptima generalmente está comprendida entre 20 y 80 °C. *Esto explica por qué es necesario incorporar enfriadores en los dispositivos de energía solar que utilizan concentradores en lugar de colectores de luz* [18]. Esta ausencia de calentamiento es atractiva para las reacciones fotocatalíticas que se llevan a cabo en medios acuosos, y en particular para propósitos medioambientales (purificación fotocatalítica de agua). No hay necesidad de malgastar energía en calentar agua que posee una alta capacidad calorífica. Esto explica por qué la fotocatalisis es más económica que la incineración [19].

4.5. Flujo radiante

Se ha demostrado, para todo tipo de reacciones fotocatalíticas, que la velocidad de reacción r es proporcional al flujo radiante Φ (figura 3(e)). Esto confirma la naturaleza fotoinducida de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas fotoinducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de la reacción. Sin embargo, por encima de cierto valor, que se estimó alrededor de los 25 mW/cm² en nuestros experimentos de laboratorio, la velocidad de reacción r se vuelve proporcional a $\Phi^{1/2}$, lo que indica que la velocidad de formación de pares electrón-hueco es mayor que la velocidad fotocatalítica, lo que favorece la recombinación electrón-hueco. En cualquier dispositivo fotocatalítico, la utilización óptima de la energía de la luz corresponde al dominio dentro del cual r es proporcional a Φ .

4.6. Rendimiento cuántico

Por definición, el rendimiento cuántico es igual a la relación de la velocidad de reacción en moléculas convertidas por segundo (o en moles por segundo) al flujo fotónico incidente eficiente en fotones por segundo (o en Einsteins por segundo, un Einstein es un mol de fotones). Esta es una definición cinética, que está directamente relacionada con la eficiencia instantánea de un sistema fotocatalítico. Su valor teórico máximo es igual a 1. Puede variar en un rango amplio según (i) la naturaleza del catalizador; (ii) las condiciones experimentales utilizadas (concentraciones, T, m, etc.); y (iii) en especial la naturaleza de la reacción considerada. Hemos encontrado valores comprendidos entre 10⁻²% y 70%. Es fundamental conocer este parámetro. Permite (i) comparar la actividad de diferentes catalizadores para la misma reacción, (ii) estimar la factibilidad relativa de las diferentes reacciones y

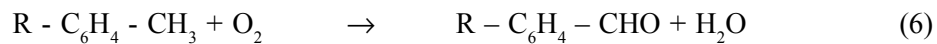
(iii) calcular el rendimiento energético del proceso y el costo correspondiente. Es difícil conocer el rendimiento cuántico de una reacción heterogénea, porque la luz no sólo se absorbe sino que se dispersa; por ese motivo se usa muchas veces el rendimiento cuántico aparente, reemplazando la intensidad absorbida por la intensidad incidente.

5. Principales tipos de reacciones de oxidación fotocatalítica

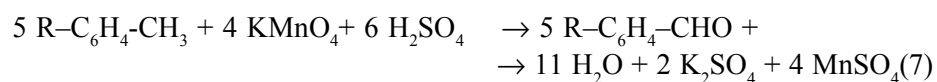
5.1. Reacciones de oxidación suave selectiva

Las oxidaciones en fase gaseosa que utilizan el aire como agente oxidante principalmente se relacionan con la oxidación parcial de alcanos, alquenos y alcoholes a moléculas que contienen carbonilo (aldehídos y acetonas) [33]. Los compuestos inorgánicos también se pueden oxidar: el CO se convierte en CO₂ y el NH₃ principalmente en nitrógeno [34]. El NO puede descomponerse fotocatalíticamente en N₂ a presiones bajas y en N₂O a presiones más altas, mientras que el oxígeno generado puede utilizarse como agente oxidante para los butanoles [34].

Las reacciones de fase líquida incluyen la oxidación suave selectiva de hidrocarburos líquidos (alcanos, alquenos, cicloalcanos, aromáticos) a aldehídos y cetonas [20]. Por ejemplo, el ciclohexano y la decalina se oxidan a ciclohexanona y 2-decalona respectivamente con una selectividad idéntica (86%) [21]. El grupo metilo de hidrocarburos aromáticos [22] como los alquiltoluenos o los *o*-xilenos se oxida selectivamente en un 100% y se convirtió en alquilbenzaldehído:



Esta reacción es un ejemplo de lo que se conoce como *Química Verde* porque es posible utilizar solamente el oxígeno del aire junto con la radiación UV en vez del permanganato de potasio, que es muy contaminante y que se utiliza comúnmente en la industria para la oxidación estequiométrica de estos compuestos:



La alta selectividad se atribuyó a la formación de una especie de oxígeno atómico neutro y fotoactivo que se generó en dos pasos:

(i) la ionisorción disociativa del oxígeno:



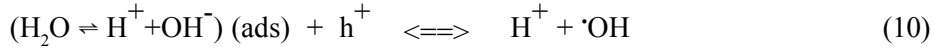
(ii) la neutralización del O^{·-} (ads) por un hueco h⁺:



5.2. Reacciones de oxidación total en presencia de agua (aire húmedo o fase acuosa)

La reacción de oxidación selectiva suave puede tener lugar tanto en fase orgánica líquida como en fase gaseosa. En contraste, la presencia de agua favorece la degradación oxidativa total. Esto se atribuyó a la fotogeneración de especies oxidantes

no selectivas más fuertes, como ser radicales $\cdot\text{OH}$ que se originan a partir del agua a través de los grupos OH^- de la superficie del titanio:



El radical $\cdot\text{OH}$ es el segundo mejor agente oxidante conocido después del flúor. En consecuencia, este sistema es el más prometedor para una aplicación de fotocatalisis heterogénea, ya que está relacionado directamente con la detoxificación del agua y con la remoción de contaminantes en efluentes acuosos. Este tema se describe en la siguiente sección.

6. Descontaminación fotocatalítica del agua

Además del campo principal de la remoción de contaminantes orgánicos, la descontaminación fotocatalítica del agua también puede emplearse para la recuperación o la detoxificación de contaminantes inorgánicos.

6.1. 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 [23, 24], el sulfuro, el sulfito [25] y el tiosulfato [26] se convierten en sulfato, mientras que el cianuro se convierte en isocianato [27], en nitrógeno [28] o en nitrato [29]. En general, el elemento central (S, N, P, C, etc.) pasa a su estado de oxidación máximo. Estas reacciones se presentan en el cuadro.

Cuadro: Descontaminación fotocatalítica de soluciones acuosas que contienen aniones comunes.

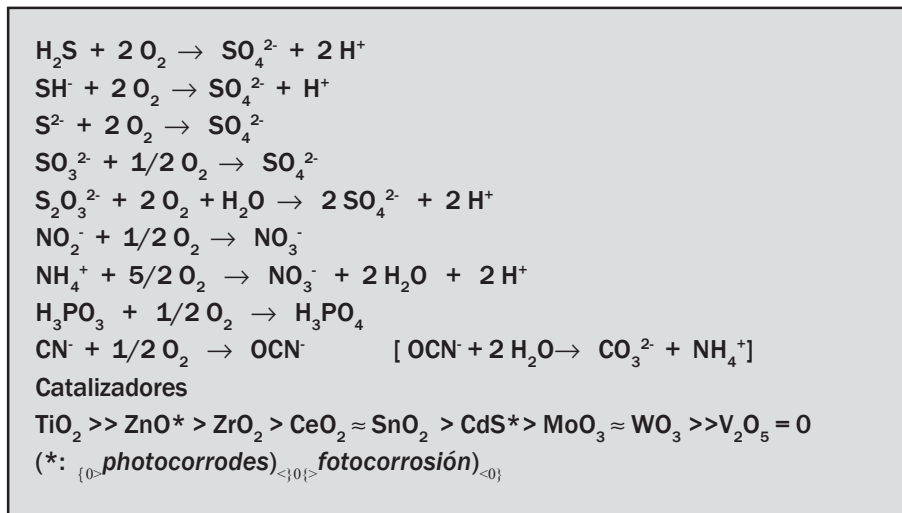


Tabla 1. Lista ilustrativa de contaminantes acuosos mineralizados por fotocátalisis

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, dodecibencensulfonato sódico, trimetilfosfato, fosfato de tetrabutilamonio
Herbicidas, plaguicidas	Atrazina, prometron, propetrina, bentazona 2-4 D, monuron, etc.
Órganofosforados	DDT, paration, lindano, tetraclorovinfos, fenitrotion, etc.
Colorantes	Azul de metileno, rodamina B, naranja metilo, fluoresceína, rojo Congo

Nota: D. Blake [12] ha confeccionado una lista bastante completa de todos los contaminantes que pueden degradarse fotocatalíticamente.

6.2. Contaminantes orgánicos

Es importante establecer correlaciones entre la estructura molecular de los contaminantes y su capacidad de degradación fotocatalítica, y conocer los diferentes intermediarios para tener una idea de las vías de la degradación y para determinar si se generan compuestos tóxicos y estables. En la tabla 1 se proporciona una lista de los contaminantes orgánicos acuosos que es posible mineralizar y convertir en productos inocuos.

Desaparición del contaminante

La desaromatización es rápida aun en los casos en los que se desactiva a los sustituyentes del anillo aromático. Esto fue observado para los siguientes sustituyentes:

Cl, NO₂, CONH₂, CO₂H y OCH₃. Si una cadena alifática está ligada al anillo aromático, la ruptura del enlace es sencilla, como puede observarse en la descomposición fotocatalítica del herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) [30], los tetraclorvinfos ((Z)-2-cloro-1(2,4,5-triclorofenil) etenildimetilfosfato) [31] y el fenitroton [32].

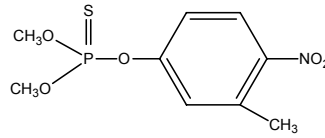
Mineralización total de contaminantes orgánicos

La oxidación de los átomos de carbono en CO₂ es relativamente sencilla. Sin embargo, en general es marcadamente más lenta que la desaromatización de la molécula. Hasta ahora, la ausencia de una mineralización total se ha observado sólo en el caso de los herbicidas *s*-triazinas, para los que el producto final obtenido esencialmente fue ácido 1,3,5-triazina-2,4,6-trihidroxicianúrico [33], que, afortunadamente, no es tóxico. Esto se debe a la alta estabilidad del anillo aromático de la triazina, que resiste la mayoría de los métodos de oxidación. Para las moléculas cloradas, los iones Cl⁻ son fácilmente liberados a la solución [30, 31], y esto podría ser de interés en un proceso en el que la fotocatalisis estaría asociada a un sistema de depuración biológica que en general no es eficiente para compuestos clorados. Las moléculas que contienen nitrógeno se mineralizan y se convierten en NH₄⁺ y principalmente en NO₃⁻. Ambos iones son relativamente estables y su proporción depende principalmente del grado de oxidación inicial del nitrógeno y del tiempo de irradiación [34]. En realidad, los iones NH₄⁺ son fotodegradables siempre que el pH sea alcalino, ya que si el pH es ácido la superficie del titanio se carga positivamente y repele los cationes [35].

Los contaminantes que contienen átomos de azufre se mineralizan a iones sulfato [32, 33]. Los plaguicidas órgano fosforados producen iones fosfato [31, 32, 36, 37]. Sin embargo, los iones fosfato en el rango de pH utilizado se siguen adsorbiendo sobre el TiO₂. Esta fuerte adsorción inhibe parcialmente la velocidad de la reacción, la cual, sin embargo, sigue siendo aceptable [31, 32, 38]. Hasta ahora, los análisis de fragmentos alifáticos resultantes de la degradación del anillo aromático sólo han revelado iones formiato y acetato. Es muy difícil separar del agua otros compuestos alifáticos (presumiblemente ácidos, diácidos y compuestos hidroxilados) para analizarlos. Los iones formiato y acetato son bastante estables, según se observó en otros procesos avanzados de oxidación, lo que en parte explica por qué la mineralización total dura mucho más que la reacción de desaromatización.

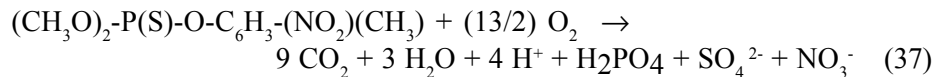
Vías de la degradación

Los intermediarios primarios de la degradación fotocatalítica de diferentes contaminantes aromáticos, detectados e identificados por diversas técnicas analíticas (ver Capítulo 11), se forman por hidroxilación del anillo bencénico. Estos intermediarios tienen concentraciones máximas transitorias muy bajas con respecto a la del contaminante inicial, porque en las etapas iniciales de la degradación ya se forman CO₂, acetato y formiato. La orientación de la hidroxilación del anillo aromático depende de la naturaleza de los sustituyentes. Por ejemplo, como cabía esperar, se ven favorecidas las posiciones *orto* y *para* de los clorofenoles (con respecto al OH) y los dimetoxibencenos. En contraste, la hidroxilación de la benzamida y el nitrobenzeno ocurre en todos los sitios libres, y se espera una orientación *meta* para los sustituyentes que toman electrones. Las vías de degradación se ilustran aquí mediante el ejemplo del fenitroton [32]:

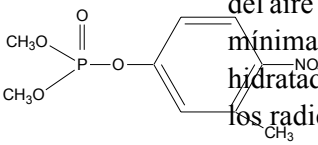


Este compuesto organotiofosforado es muy peligroso porque primero se oxida a fenitrooxon [32], que se encuentra en gases bélicos.

Afortunadamente, el primer intermediario tóxico se degrada fácilmente a los intermediarios siguientes y se convierte en productos orgánicos finales inocuos como lo demuestra el análisis del equilibrio de masa, según la ecuación general:



Los caminos de degradación se muestran en la página siguiente en la figura 4. Esta eficiencia particular del dióxido de titanio se ha utilizado para producir máscaras de gas para uso del ejército de los EE.UU. en áreas contaminadas [39]. La purificación del aire sigue el mismo mecanismo de reacción, siempre y cuando haya una humedad mínima en el aire suficiente para mantener la superficie del titanio en un estado hidratado, que es la fuente de los grupos hidroxilo, que son a su vez los precursores de los radicales $\cdot\text{OH}$. Además, esta hidratación de la superficie se mantiene fácilmente por medio de la formación de agua durante la oxidación de los enlaces C-H de los contaminantes orgánicos a destruir. Este tipo de procedimiento para la purificación del aire se ha aplicado recientemente con éxito a la remoción de olores de atmósferas contaminadas, como por ejemplo dentro de refrigeradores hogareños [40].

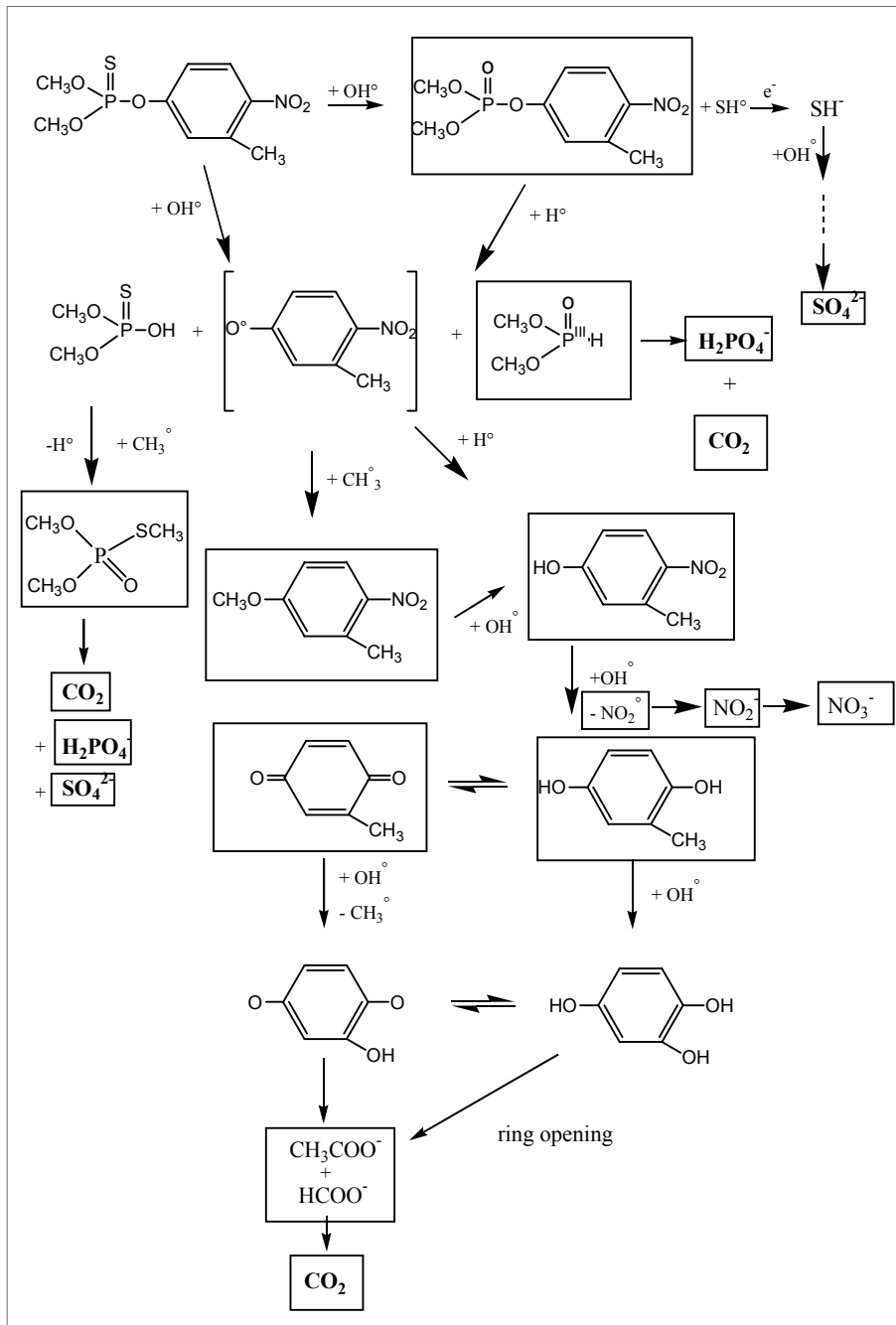


Remoción de contaminantes orgánicos. Colorantes azoicos.

La mitad de los colorantes utilizados mundialmente son colorantes azoicos (es decir, contienen el grupo azo $-\text{N}=\text{N}-$). Varios de estos colorantes (rojo brillante Cibacron 3B-A, negro B Remazol (negro reactivo 5), rojo Congo (40), rojo metilo [41], naranja G [41], Amaranto [42], amarillo naranja y azul patentado) se destruyeron exitosamente y se mineralizaron por completo. Más abajo se muestran las moléculas de dos de ellos (rojo Congo, que es un colorante industrial particularmente recalcitrante, y Amaranto, que es un colorante de alimentos prohibido por ser carcinógeno) (figura 5). Se establecieron los coeficientes estequiométricos de la degradación total y los balances de masa de varios elementos (carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre), pero no del nitrógeno (balance de masa en solución acuosa calculado sobre la base de los iones nitrato y amonio): se pudo poner en evidencia y cuantificar una evolución de N_2 hacia la fase gaseosa. Por ejemplo, en la figura 6 se muestra la evolución del N_2 de una solución de rojo Congo. La curva cinética alcanzó una meseta en $t_{\text{UV}} = 400 \text{ min}$ y

se obtuvo un balance de masa de nitrógeno total del 100%. Además, se encontró una relación $[2 n_{\text{N}_2} / (n_{\text{NH}_4^+} + n_{\text{NO}_3^-} + 2 n_{\text{N}_2})] = 0,65$, que coincide con la relación 2/3 de la cantidad de átomos de N en los grupos azo dobles y la cantidad total de N. Se obtuvieron resultados similares para todos los demás colorantes azoicos mencionados anteriormente. Esto significa que la degradación fotocatalítica de los compuestos azoicos es 100% selectiva en la generación de dinitrógeno gaseoso.

Figura 4. Vía de la degradación fotocatalítica del fenitrotion (las moléculas realmente detectadas están encerradas en un recuadro).



Éste es el primer ejemplo del que tenemos conocimiento en el que se observa una liberación de dinitrógeno durante la degradación fotocatalítica acuosa de contaminantes complejos que contienen N y constituye un ejemplo ideal de la descontaminación de agua.

Figura 5. Fórmulas desarrolladas de dos colorantes azoicos: rojo Congo (industrial) y Amaranto (de alimentos)

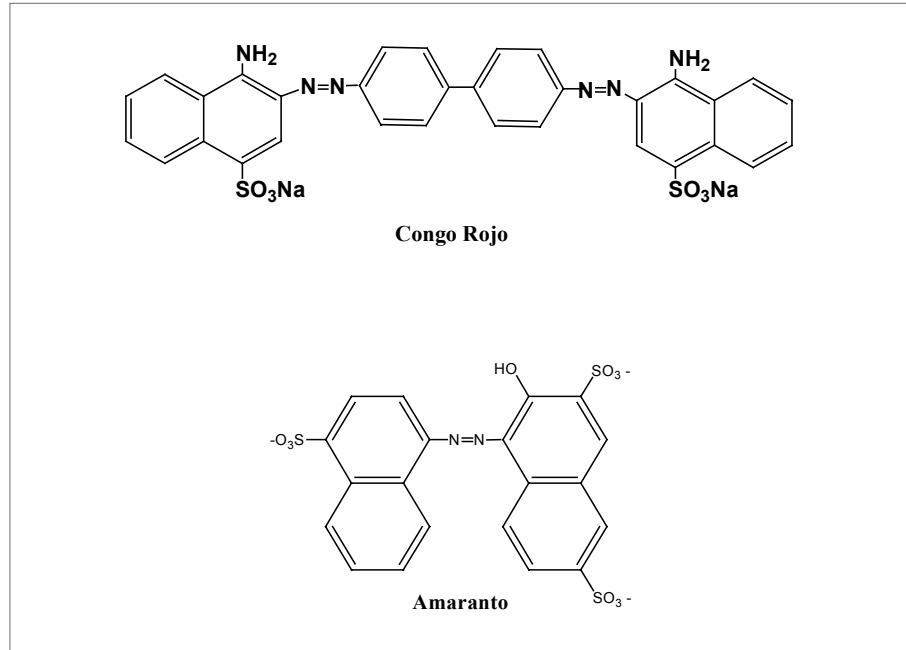
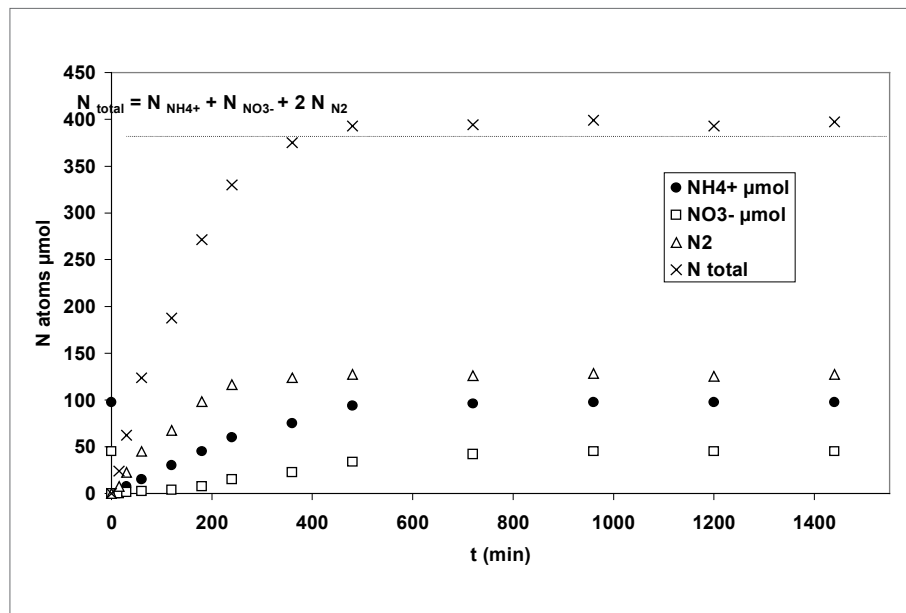


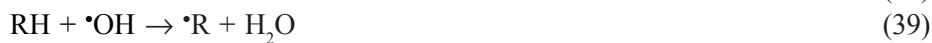
Figura 6. Cinética de la evolución de un compuesto que contiene N, ya sea en la fase acuosa o en la fase gaseosa, durante la degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo.



Proceso de degradación oxidativa

Para todos los sistemas estudiados, la especie oxidante fundamental es el hueco h^+ creado por la absorción de la luz, que puede actuar de dos maneras:

- generación de radicales $\bullet OH$, ecuación (38), los que a continuación extraen un átomo de hidrógeno de una molécula RH para formar agua y un radical $\bullet R$, ecuación (39). Este radical a su vez puede transformarse en alcohol por acción del $\bullet OH$, ecuación (40), alcohol que a continuación genera un aldehído o una acetona y eventualmente un ácido.



- reacción directa del h^+ con un anión, especialmente con carboxilatos, ecuación (41). Esta es la reacción *foto-Kolbe*, que es fundamental en el proceso de degradación de compuestos orgánicos porque permite degradar un compuesto C_n en uno C_{n-1} mediante la pérdida de una molécula final de CO_2 .

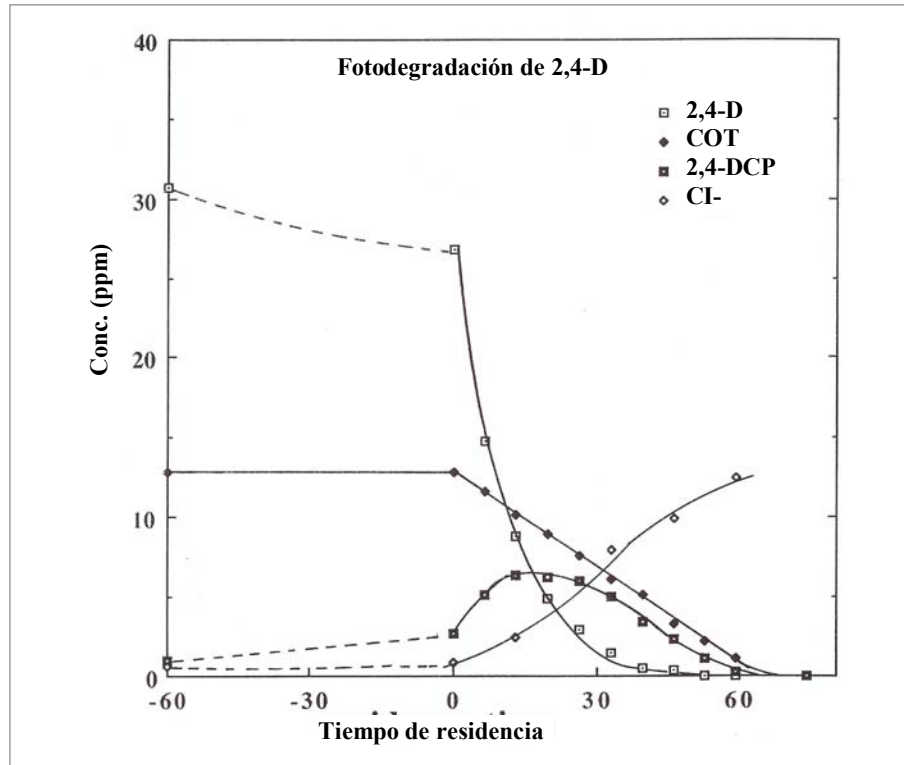
**Caso práctico: fotorreactor Colector Parabólico Compuesto (CPC) de la PSA**

Se ha aplicado exitosamente la degradación fotocatalítica solar de contaminantes en el fotorreactor CPC de la Plataforma Solar de Almería (PSA) en España, sobre varios contaminantes [15-17, 43-51]. Estos experimentos pueden ejemplificarse con la mineralización total del 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) [30, 31], que es un herbicida muy conocido. En la figura 7 se representan las variaciones temporales del 2,4-D, del intermediario principal formado 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), de los aniones Cl^- producidos y del carbono orgánico total. Luego de un período de adsorción de 1 hora en la oscuridad, el 2,4-D desaparece siguiendo una cinética de primer orden.

El COT disminuye linealmente hasta cero dentro de 1 hora con una cinética de orden aparente cero. Esto puede interpretarse suponiendo que existe una saturación de los sitios en la superficie por parte de todos los intermediarios, ecuación (42), donde θ_i representa la cobertura de la superficie en el i -ésimo intermediario y θ_{sat} representa la cobertura total en la saturación.

$$-d[TOC]/dt = +d[CO_2]/dt = k \theta_i = k \left(K_i C_i / (1 + K_i C_i) \right) H \approx k \theta_{sat} H \quad (42)$$

Figura 7. Cinética de desaparición de 2,4-D (i%), de disminución del COT (i%), de la formación de aniones Cl- (E%), y de la evolución de 2,4-DCP (Ø%).



Reactor fotocatalítico solar utilizando titanio soportado

Si bien se estima que los fotorreactores *slurry* son los más eficientes, presentan una desventaja importante: el tedioso filtrado final de las partículas de dióxido de titanio. Para superar este obstáculo, es posible depositar el dióxido de titanio sobre soportes fotoinertes. Se obtuvo resultados exitosos depositando el dióxido de titanio sobre un papel Ahlstrom especial, utilizando sílice amorfo como agente ligante para anclar las partículas del fotocatalizador a las fibras inorgánicas [52] (ver Capítulo 9). Este material fotocatalítico ha sido utilizado en un tipo de fotorreactor solar adaptado llamado Fotorreactor de Películas en Cascada (FPC), que se describe en las figuras 8 y 9.

Figura 8. Esquemas comparativos de los CPC y los fotorreactores de películas en cascada.

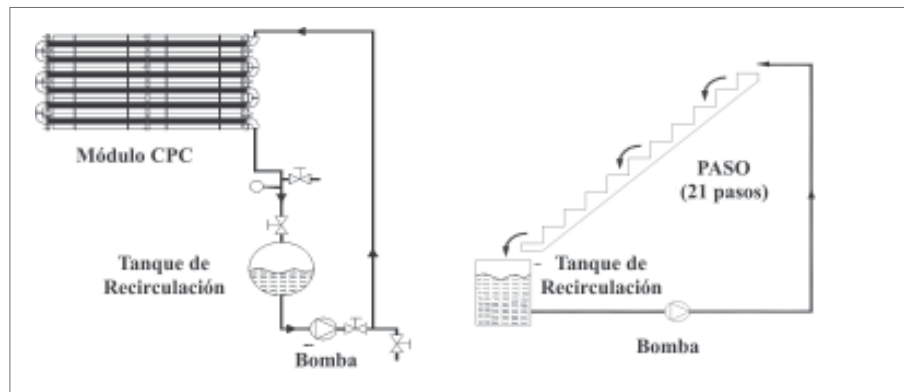
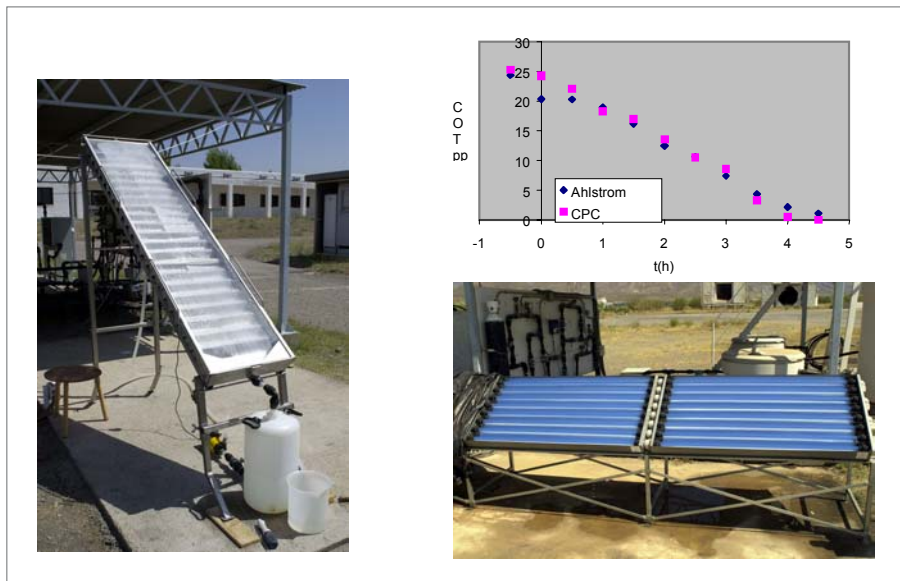


Figura 9. Comparación de actividades en fotorreactores mixtos CPC y en un fotorreactor de película en cascada que utiliza un lecho fijo de dióxido de titanio (depositado sobre papel Ahlstrom)



Para probar la eficiencia del reactor solar FPC, se calibraron reacciones fotocatalíticas para comparar con un fotorreactor mixto CPC que tiene un colector solar de igual superficie, según se muestra en las fotografías de la figura 9. Sorprendentemente, los resultados fueron similares en relación con la degradación total del 4-clorofenol, como lo indica la desaparición del COT (figura 9).

Estos fotorreactores de lecho fijo que usan papel Ahlstrom como soporte fueron el punto de partida para el diseño de un fotorreactor para desinfectar agua para comunidades aisladas en países áridos (norte de África: Programa europeo AQUACAT; América Latina: Programa europeo SOLWATER [53]. Estos reactores se describen en otros capítulos de este libro.

Conclusiones

La remoción de contaminantes del agua parece ser la aplicación potencial más promisoría, ya que muchos contaminantes tóxicos del agua, tanto orgánicos como inorgánicos, se mineralizan por completo o se oxidan a su grado máximo, respectivamente, hasta producir compuestos finales inofensivos. Más allá de algunas desventajas (el uso de fotones UV y la necesidad de que las aguas tratadas sean transparentes en esta región del espectro; mineralización completa lenta en casos en los que hay heteroátomos con grados de oxidación muy bajos; ingeniería fotocatalítica a desarrollar), la fotocatalisis heterogénea a temperatura ambiente ofrece ventajas interesantes (1, 7):

168

- estabilidad química del TiO_2 en medios acuosos y en un amplio rango de pH.
- bajo costo del dióxido de titanio ($H \gg 20 \text{ €/kg}$).
- no es necesario utilizar aditivos (sólo el oxígeno del aire).
- es posible aplicar el sistema a concentraciones bajas.
- gran capacidad de deposición para la recuperación de metales nobles.

- ausencia de inhibición o inhibición baja de los iones que generalmente se encuentran en el agua.
- se logra la mineralización total de muchos contaminantes orgánicos.
- eficiencia de la fotocátalisis con compuestos halogenados a veces muy tóxicos para las bacterias utilizadas en el tratamiento biológico del agua.
- posible combinación con otros métodos de descontaminación (en particular, biológicos).

Actualmente la fotocátalisis heterogénea está alcanzando niveles preindustriales. Se ha construido una variedad de pilotos y prototipos en diferentes países (4). Sin embargo, debemos ser realistas. A causa del rendimiento cuántico y de la eficiencia del flujo fotónico incidente, la fotocátalisis está necesariamente destinada a dispositivos limitados. Más precisamente, esto significa que un fotorreactor de tamaño razonable podría tratar entre 1 y algunas decenas de m³ por día. En paralelo, es posible aplicar la fotocátalisis al tratamiento del aire siempre y cuando exista la presencia de una humedad mínima para favorecer la formación de radicales ¹%OH en detrimento de la especie de oxígeno activado disociado O* que es responsable de reacciones de oxidación suaves, según se desarrolla en la ref. (10).

Agradecimientos

El autor agradece a la Comunidad Europea, Programas Europeos SOLWATER (N° ICA4 – CT – 2002-10001; <http://www.psa.es/webeng/solwater/index.html>) y AQUACAT (N° ICA3 – CT – 2002-10016; <http://aquacat.univ-lyon1.fr>).

Referencias

- [1] J.M.Herrmann, *Topics in Catalysis*, 34, en prensa
- [2] *Photocatalysis and Environment*, M. Schiavello ed., Kluwer Acad. Pub., Dordrecht, (1988).
- [3] *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, N. Serpone and E. Pelizzetti eds., Wiley, New York, (1989).
- [4] *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi eds., Elsevier, Amsterdam, (1993).
- [5] O. Legrini, E. Oliveros y A. Braun, *Chem. Rev.*, 93, 671, (1993).
- [6] J.M. Herrmann, *Catal. Today*, 17 (1999).
- [7] D.W. Bahnemann, J. Cunningham, M.A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat y N. Serpone, en *Aquatic Surface Photochemistry*, R.G. Zepp, G.R. Helz y D.G. Crosby (Eds), F.L. Lewis Publishers, Boca Raton, 261, (1994).
- [8] R.W. Matthews, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80, 457, (1984).
- [9] J.M. Herrmann, *Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis*, en *Environmental Catalysis*, F. Jansen y R.A. Van Santen (eds), Imperial College Press, London, *Catalytic Science Series*, Capítulo 9, 171, (1999).
- [10] J.M. Herrmann, *Helv. Chim. Acta*, 84, 2731, (2001).
- [11] *Photocatalysis Science and Technology*, M. Kaneko and I. Okura (Eds), Kodansha Springer (2002).
- [12] D.M. Blake, *Bibliography of Work on Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*, NREL/TP-430-22197, National Renewable Energy Laboratory, Golden, (1999) y (2001).
- [13] *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*, M.A. Blesa y B. Sánchez (Editores), Editorial CIEMAT, Madrid 2004, ISBN: 84-7834-489-6 (2004).
- [14] H. Gerisher en *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi eds., Elsevier, Amsterdam, 1, (1993).
- [15] S. Malato, PhD Dissertation, Almería University, Spain, (1997).
- [16] S. Malato Rodríguez en *Solar Photocatalytic Decomposition of Pentachlorophenol Dissolved on Water*, Colección Documentos CIEMAT, Madrid, (1999).
- [17] S. Malato Rodríguez, J. Blanco Galvez y J.M. Herrmann, *Catal. Today*, 54, 2-3, (1999).

- [18] C. Turchi, M. Mehos y J. Pacheco, en *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, N. Serpone ad E. Pelizzetti eds., Wiley, New York, 789, (1989).
- [19] R. Miller y R. Fox, en *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, N. Serpone ad E. Pelizzetti eds., Wiley, New York, 573, (1989).
- [20] W. Mu, J.M. Herrmann y P. Pichat, *Catal. Lett.*, 3, 73, (1989).
- [21] J.M. Herrmann, W. Mu y P. Pichat, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, 55, 405, (1990).
- [22] P. Pichat, J. Disdier, J.M. Herrmann y P. Vaudano, *Nouv. J. Chim.*, 10, 545, (1986).
- [23] A. Zafra, J. Garcia, A. Milis y X. Domenech, *J. Mol. Catal.*, 70, 343, (1991).
- [24] Y. Hori, A. Nakatsu y S. Susuki, *Chem. Lett.*, 1429, (1985).
- [25] S.N. Frank y A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 81, 1484, (1977).
- [26] J.-M. Herrmann, J. Disdier y P. Pichat, *J. Catal.*, 113, 72, (1988).
- [27] S.N. Frank y A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 303, (1977).
- [28] H. Hidaka, T. Nakamura, A. Ishizaha, M. Tsuchiya y J. Zhao, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 66, 367, (1992).
- [29] C.H. Pollema, J.L. Hendrix, E.B. Milosavljevic, L. Solujic y J.H. Nelson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 66, 235, (1992).
- [30] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, S. Malato y J. Blanco, *Appl. Catal. B: Environmental*, 17, 15, (1998).
- [31] M. Kerzhentsev, C. Guillard, J.M. Herrmann y P. Pichat en *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi eds., Elsevier, Amsterdam, 601, (1993).
- [32] M. Kerzhentsev, C. Guillard, J.M. Herrmann y P. Pichat, *Catalysis Today*, 27, 215, (1996).
- [33] E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero, O. Zerbinati y E. Borgarello, *Chemosphere*, 18, 1437, (1989).
- [34] G.K.C. Low, S.R. Mc Evoy y R.W. Matthews, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 460, (1991).
- [35] T.H. Bui, C. Guillard y J.M. Herrmann, en redacción.
- [36] K. Harada, T. Hisanaga y K. Tanaka, *New J. Chem.*, 11, 598, (1987).
- [37] K. Harada, T. Hisanaga y K. Tanaka, *Wat. Res.*, 24, 1415, (1990).
- [38] M. Abdullah, G.K.C. Low y R.W. Matthews, *J. Phys. Chem.*, 94, 6820, (1990).
- [39] M.R. Hoffmann, W. Balserski y J. Moss, 2nd NIMS Int. Conf. on Photocatalysis: Fundamental and Applications; Books of Abstracts, 43, (2004).
- [40] C. Guillard, J.M. Herrmann, J.P. Chevrier, C. Bertrand y E. Philibert, French Patent N° 0403448 (01/04/04).
- [41] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard y J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environmental*, 39, 75, (2002).
- [42] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard y J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B*, en prensa, (2004).
- [43] D. Bockelmann, D. Weichgrebe, R. Goslich, D. Bahnemann, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 38, 441, (1995).
- [44] J. Blanco, S. Malato y C. Richter, *Solar Chemistry Technology*, en *Solar Thermal Test Facilities*, Solar PACES Report III, Capítulo 8, 145, (1996).
- [45] D. Curco, S. Malato, J. Blanco, J. Jimenez y P. Marco, *Solar Energy*, 56, 387, (1996).
- [46] S. Malato, J. Blanco, C. Richter, D. Curco y J. Gimenez, *Wat. Sci. Technol.*, 35, 157, (1997).
- [47] C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato y J. Blanco, *Solar Energy*, 56, 421, (1996).
- [48] C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato y J. Blanco, *Solar Energy*, 56, 411, (1996).
- [49] R. Goslich, R. Dillert y D. Bahnemann, *Water Sci. Technol.*, 35, 137, (1997).
- [50] S. Malato, C. Richter, J. Blanco y M. Vincent, *Solar Energy*, 56, 401, (1996).
- [51] S. Malato, J. Blanco, C. Richter y M.I. Maldonado, *Appl. Catal. B: Environmental*, 25, 31 (2000).
- [52] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato y J. Blanco, *Appl. Catal. B: Environmental*, 46, 319, (2003).
- [53] SOLWATER: <http://www.psa.es/webeng/solwater/index.html>.