

PROCESOS FOTOCATALÍTICOS PARA LA DESTRUCCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN EL AGUA

MALATO RODRÍGUEZ, S. Y BLANCO GÁLVEZ, J.

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT)
Plataforma Solar de Almería (PSA)

RESUMEN

Desde hace unos años, la investigación en nuevos métodos para la descontaminación de aguas ha ido dirigida hacia procesos que supongan una destrucción del contaminante en vez de un cambio de fase como hasta hace poco tiempo.

La fotocatalisis heterogénea es un procedimiento mediante el cual un semiconductor iluminado, habitualmente la forma anatasa del óxido de titanio, produce electrones fotoexcitados y huecos que pueden emigrar hacia la superficie del óxido y participar en reacciones que son parte de un ciclo cerrado catalítico. En fase acuosa, la superficie iluminada produce radicales hidroxilo, que junto a otras especies altamente oxidantes pueden atacar contaminantes oxidables.

En los últimos años, cientos de artículos han sido publicados sobre este tema. Esta comunicación hace hincapié en los últimos avances en fotocatalisis que son necesarios para un aplicación del proceso en el tratamiento de aguas orgánicamente contaminadas: entendimiento del mecanismo y la estequiometría, algunos tipos de contaminantes de especial interés, cinética, influencia del uso de oxidantes adicionales, el uso de la radiación solar en vez de la artificial y el diseño de fotorreactores.

Palabras clave: *Fotocatalisis, semiconductor, dióxido de titanio, descontaminación de aguas, ultravioleta, fotorreactores, radiación solar.*

ABSTRACT

In recent years, research on new methods for water purification has moved from processes involving phase transfer of a contaminant towards processes involving chemical destruction of the contaminant. Heterogeneous photocatalysis is a process in which illumination of an oxide semiconductor, usually the anatase form of titanium dioxide, produces photoexcited electrons and holes that can migrate to the oxide surface and participate in half cell reactions that are part of a closed, catalytic cycle. In aqueous phase, the illuminated surface is widely regarded as a producer of hydroxyl radicals, and these and other highly oxidizing initial products of this indirect photochemistry go on attack oxidizable contaminants.

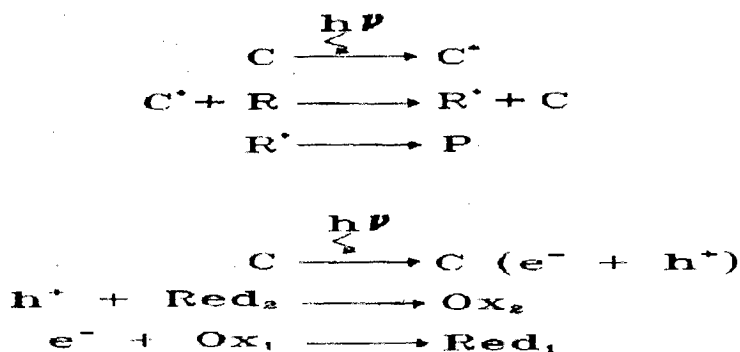
The last years, hundreds of papers have been published on the topic. The present communication highlights recent developments in photocatalysis that are pertinent, kinetics, influence of additional oxidants, use of solar vs. artificial illumination and photoreactor design.

Keywords: Photocatalysis, semiconductor, titanium dioxide, water detoxification ultraviolet, photoreactors, solar radiation.

FOTOCATÁLISIS

Definición

La fotocatalisis puede ser definida como la « aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador». El catalizador activado por la absorción de luz acelera el proceso interaccionando con el reactivo a través de un estado excitado (C^*) o bien mediante la aparición de pares electrón/hueco si el catalizador es un semiconductor (e^- y h^+), en este caso los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocuparán los huecos, de esta forma el flujo neto de electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado. Este trabajo está fundamentado en este segundo proceso.



Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso en el cual la iluminación de un sólido semiconductor produce electrones fotoexcitados y huecos que pueden emigrar hacia la superficie del catalizador y participar en reacciones que forman un ciclo cerrado. Aunque una definición adecuada ha sido objeto de debate durante algún tiempo (Serpone y Pelizzetti, 1989). Bahnemann et al., (1991) han propuesto que una partícula semiconductor será el fotocatalizador ideal para una reacción determinada si los pro-

ductos son formados con una elevada especificidad, si permanece inalterada durante el proceso, si se requiere la formación de pares electrón/hueco generados por la absorción de fotones de energía superior a la necesaria para mover un electrón de la banda de valencia a la de conducción y si no se almacena energía fotónica en los productos finales, siendo una reacción exotérmica y en principio sólo cinéticamente retardada. Parece ser que estas cuatro características son aceptadas como válidas (Pelizzetti et al., 1993; Serpone et al., 1993) y quedan esquematizadas en la siguiente figura.

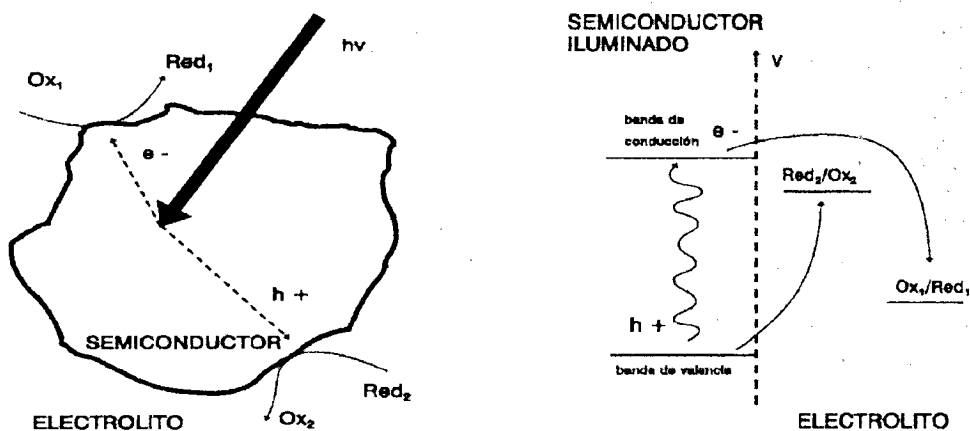


FIG. 1.- Mecanismo general de reacciones fotocatalíticas

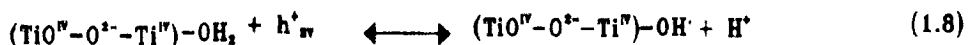
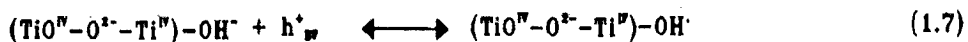
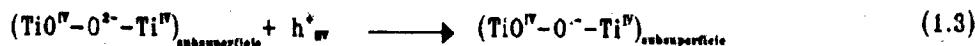
La fotocatalisis mediante semiconductores irradiados proporciona un método que permite una efectiva y controlada oxidación y reducción de compuestos orgánicos e inorgánicos. Las partículas de óxido de titanio (TiO_2) se han mostrado como un excelente catalizador para la foto-oxidación de multitud de sustancias orgánicas como fenol, clorofenoles, dioxinas, DDT, y hasta un total de unos 300 diferentes (Blake, 1994).

Breve descripción del mecanismo

Hasta el momento las evidencias soportan la idea que el radical hidroxilo (OH^\bullet) es la principal especie oxidante culpable de la fotooxidación de la mayoría de los compuestos orgánicos estudiados. Serpone et al. (1993) compendian lo hasta ahora propuesto sobre la formación de estos radicales así como otras reacciones que pueden tener lugar durante el proceso fotocatalítico. El primer efecto, tras la absorción de la radiación con una energía suficiente para provocar el paso del electrón de la banda de valencia a la de

conducción (ultravioleta cercano, $\lambda < 387 \text{ nm}$), es la generación de pares electrón/hueco que se separan en electrones de la banda de conducción y huecos de la banda de valencia (ec. 1.1). Ambos migran rápidamente hacia la superficie (Bahnmann, D.W. et al., 1993) donde el hueco es atrapado por trampas de energía subsuperficial ($\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O}^{\text{-}}\text{-Ti}^{\text{IV}}$) y por trampas superficiales ($-\text{Ti}^{\text{IV}}-$) el electrón (ec. 1.3 y 1.4) y/o trampas externas mediante la transferencia interfacial con donantes de electrones ($\text{Red}_{2,\text{ads}}$) y captadores de electrones ($\text{Ox}_{1,\text{ads}}$) respectivamente (ec. 1.5 y 1.6). La adsorción de especies en una superficie heterogénea altera sus potenciales de oxidación reducción. Por ejemplo, el potencial redox del par $\text{OH}^{\text{O}}/\text{OH}^{\text{-}}$ adsorbido sobre el TiO_2 ha sido estimado en +1.5 voltios; el mismo par en medio acuoso homogéneo (pH 3) tiene $E_{\text{redox}} +2.62$ voltios. La recombinación de los pares generados (ec. 1.2) requiere que Red_1 y Ox_1 estén previamente adsorbidos en la superficie antes de la excitación del catalizador por la luz. Los disolventes activos oxidorreductoramente también actúan como donantes y aceptadores de electrones.

Para una superficie de TiO_2 hidratada e hidroxilada, los huecos atrapados generan radicales OH^{O} enlazados a la superficie (ec. 1.7 y 1.8). Debe hacerse hincapié que incluso los electrones y huecos atrapados pueden recombinarse rápidamente en la superficie de la partícula (ec. 1.2) y para prevenir esto el electrón es capturado por oxígeno molecular preadsorbido formando el radical superóxido (ec. 1.9) que puede ser reducido al dianión peróxido O_2^{2-} . En todo caso, sea cual sea la ruta de formación, es de sobra conocido que el oxígeno y el agua son esenciales para los procesos de fotomineralización en presencia de TiO_2 . No hay degradación en ausencia de alguno de ellos. Además, estas



especies oxidantes formadas (en particular los radicales hidroxilo) reaccionan rápidamente con la mayoría de las sustancias orgánicas. En compuestos aromáticos se produce la hidroxilación de la parte aromática (fig. 2) y sucesivos pasos de oxidación/adición llevan a la apertura del anillo. Los aldehídos y ácidos carboxílicos resultantes son descarboxilados y finalmente producen CO_2 . Serpone et al. (1993) explican mediante un dibujo, similar a la figura 2, los principales pasos de este proceso utilizando como ejemplo el fenol.

Dos lugares diferentes pueden ser identificados en la superficie de las partículas iluminadas de TiO_2 , Ti^{III} reticular y $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}$ superficial. Los compuestos orgánicos se adsorben en los hidroxilos superficiales, pero el oxígeno molecular lo hace en el Ti^{III} formando O_2^- . Los radicales $\cdot\text{OH}$ se forman en el $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}$ superficial y pueden difundir para reaccionar con el sustrato en solución, aunque esta última afirmación origina controversias en la comunidad científica, Pelizzetti y Minero (1993) concluyen que las especies oxidantes fotogeneradas no migran lejos de la superficie del catalizador y que el proceso de degradación debe ocurrir en la superficie o a unos pocos átomos de distancia de ella. En todo caso, la fotodescomposición del fenol y multitud de otras sustancias orgánicas tiene lugar entre dos especies adsorbidas (OH y sustrato) y comienza con el desplazamiento de un grupo OH superficial por parte de la molécula de fenol, a continuación los e^- y h^+ fotogenerados son atrapados en la entidad superficial Ti^{III} (e_{at}^-) y la subsuperficial $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O-Ti}^{\text{IV}}$ (h_{at}^+), proceso que compite con la recombinación de e^- y h^+ . El oxígeno molecular adsorbido capta los electrones dando O_2^- impidiendo esta recombinación y generando en medio ácido HO_2 . Las especies h_{at}^+ pueden oxidar directamente el fenóxido adsorbido dando radicales fenóxilo (a) o bien oxidar los grupos Ti-OH superficiales originando un radical OH (b) que puede producir los radicales fenóxilo, el dihidroxi-ciclohexadienilo o semiquinona. Los datos de los que se disponen hasta ahora sugieren que todo esto ocurre en la superficie, pero nada se conoce sobre el punto donde transcurren las siguientes reacciones. La continua oxidación de estos intermedios termina en la completa mineralización produciendo CO_2 .

APLICACIÓN DEL PROCESO A LA DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS

En los últimos años, la investigación en nuevos métodos para la purificación de aguas ha ido encaminada hacia procesos que supongan una destrucción del contaminante en vez de hacia aquellos que suponen únicamente un cambio de fase de éste (adsorción en carbón activo, separación mediante corriente de aire, etc.) y debido a ello la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales usando suspensiones irradiadas de dióxido de titanio es un campo de investigación que ha crecido rápidamente desde hace unos años.

La aplicación de este proceso para alcanzar una completa mineralización de los compuestos orgánicos ha sido demostrada para una gran variedad de sustancias. Desde que Carey et al. publicaron sus resultados en 1976, sobre la descomposición de

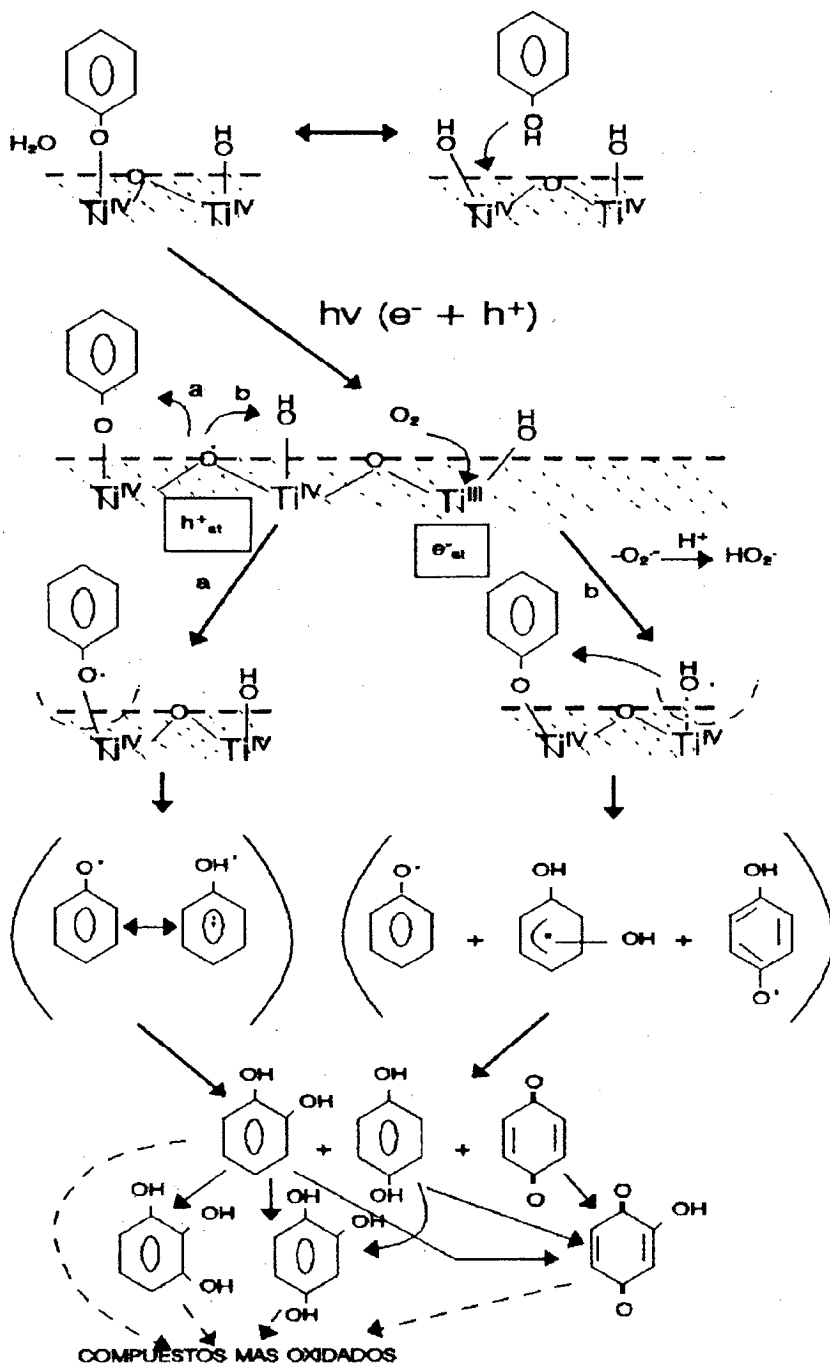


FIG. 2.- Descomposición fotocatalítica del fenol

pentaclorobifenilos (PCBs) mediante suspensiones irradiadas de TiO_2 , multitud de aplicaciones usando el proceso TiO_2/UV han sido investigadas. Recientemente, Legrini et al., (1993) han publicado una revisión donde se recogen hasta 46 artículos referidos a la utilización de este proceso para la destoxificación de aguas. Así mismo, Blake (1994) ha compendiado hasta 660 referencias relacionadas con la destrucción fotocatalítica de compuestos en agua y aire, donde se recogen 81 productos considerados como tóxicos y que han sido tratados mediante esta tecnología.

Los aspectos más importantes que hacen a esta tecnología susceptible de ser aplicada para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados son los siguientes:

- El proceso tiene lugar a temperatura ambiente.
- La oxidación de las sustancias hasta CO_2 es completa.
- El oxígeno necesario para la reacción se obtiene de la atmósfera.
- El catalizador es barato, inocuo y puede reutilizarse muchas veces.
- El catalizador puede ser fijado en diferentes matrices inertes.
- La energía necesaria puede obtenerse de una fuente renovable, el Sol.

Evolución y situación actual de la investigación en este campo

Desde 1976 la investigación en esta materia ha aumentado gradualmente, estando en estos momentos en su punto máximo, como se recoge en las siguientes figuras. Las publicaciones a las que se refieren los siguientes gráficos (Figura 3, 4 y 5) han sido recopiladas por BLAKE (1994) y posiblemente existan más, pero lo que sí queda claro es la importancia que ha adquirido la aplicación de la fotocatalisis a la depuración de aguas. En los acumulados anuales se incluyen también artículos referidos a fase gaseosa, pero la investigación en este otro aspecto de la fotocatalisis ha sido mucho menor, aunque en los últimos años ha adquirido mayor protagonismo, como se verá más adelante.

En la distribución por temas de estas publicaciones no se recogen los artículos referidos a los ensayos realizados sobre la descomposición de multitud de compuestos en una suspensión acuosa de TiO_2 , si no lo referido a la mejora en la tecnología del proceso, cuyos aspectos más importantes son:

- Modificaciones en el catalizador (TiO_2), mediante dopado o metalizado de éste, la utilización de sensibilizadores coloreados o bien el tratamiento del catalizador en sí mediante procesos que modifiquen sus propiedades.
- Inmovilización del catalizador en un soporte que evite la necesidad de separarlo del agua después del tratamiento.
- Uso de oxidantes adicionales que mejoren la velocidad del proceso.
- Diseño de reactores y sistemas industriales que utilicen esta tecnología, así como comparaciones económicas con otros procesos alternativos.
- Catalizadores alternativos al TiO_2 .

También se incluyen en el gráfico los artículos de revisión bibliográfica aparecidos durante estos años.

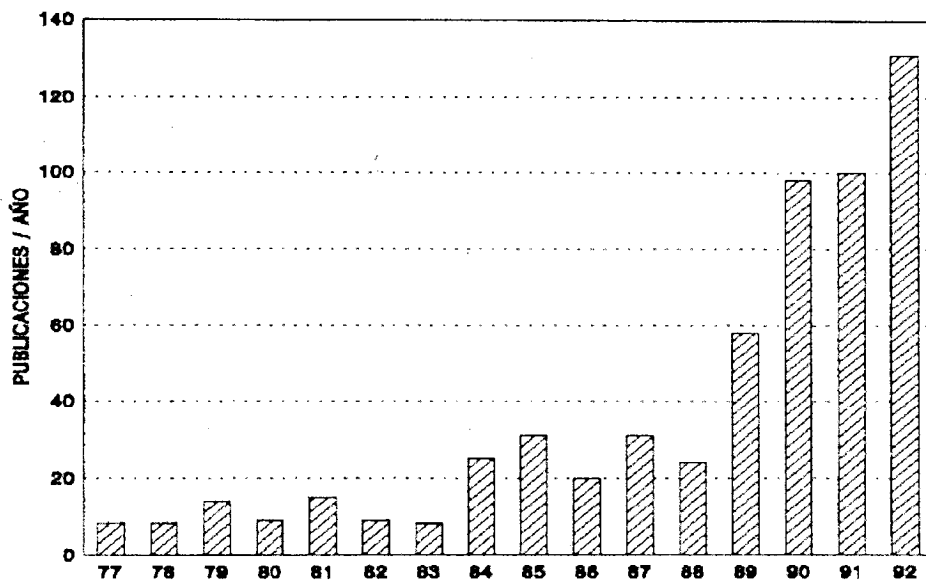


FIG 3.- Trabajos publicados relacionados con fotocatalisis

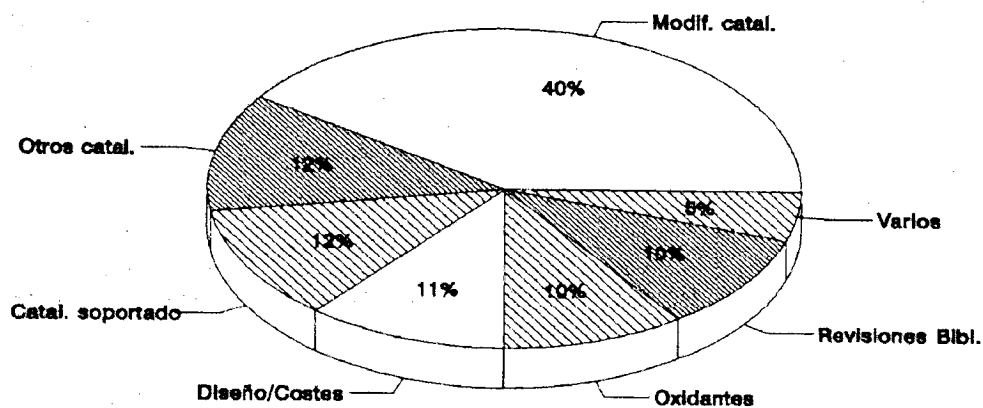


FIG 4.- Aspectos tecnológicos estudiados en los trabajos publicados sobre fotocatalisis

Como puede apreciarse en la figura 4, uno de los campos donde más se ha intentado optimizar el proceso es el catalizador, intentando mejorar tanto sus características superficiales como su actividad semiconductor, haciéndolo sensible a longitudes de onda superiores que permitan utilizar radiación de mas bajo coste (p.e. luz solar) para su activación. No se ha tenido mucho éxito en la búsqueda de catalizadores alternativos, ya sea por su menor actividad o por su elevado coste. La investigación sobre la inmovilización sobre un soporte inerte, ha merecido una especial atención en los últimos años (más del 75% de las referencias son posteriores al año 1990), aspecto que se ha visto acrecentado, en los dos últimos congresos realizados sobre este tema. Encontrar sustancias que ayuden a la oxidación y por tanto mejoren el rendimiento del proceso ha sido también un camino seguido, pero no se ha llegado a encontrar un producto versátil. La incidencia que se ha hecho sobre diseño de instalaciones industriales y sus costes hace suponer que este es un proceso atractivo y su aplicación a problemas reales no está muy lejana.

Los compuestos que han sido objeto de ensayos de degradación mediante esta técnica son cientos, preferentemente se ha utilizado como medio el agua, por ser un problema acuciante la presencia de contaminantes orgánicos en acuíferos, ríos, lagos e incluso a niveles ya detectables, en el mar (figura 5). De los compuestos considerados como principales contaminantes, la fotocatalisis mediante TiO_2 ha sido probada en más del 25% de ellos. Además, se ha investigado la descomposición de otros compuestos orgánicos no considerados tan peligrosos para el entorno en estos momentos pero que sí pueden serlo en un futuro. Esta técnica se ha ampliado al tratamiento de compuestos inorgánicos tóxicos (metales pesados, cianuros,...) e incluso a la recuperación de metales nobles.

La fotocatalisis como método para la descontaminación de agua y aire ha adquirido tal importancia que se han llevado a cabo dos congresos específicos en los últimos años, donde se ha reunido la comunidad científica mundial que está trabajando en este tema. Las siguientes figuras pretenden compendiar los temas tratados, donde se pueden apreciar los aspectos de esta tecnología que no están resueltos todavía, los que si lo están y los que no merecen ya la atención que tuvieron en un principio.

En ambos gráficos aparecen el número de trabajos presentados, distribuidos por temas. En estudios básicos se incluye lo referido a análisis de superficies, fenómenos de adsorción/desorción sobre el catalizador, mecanismos de formación de los pares e^-/h^+ , estudios sobre la formación de productos intermedios de degradación, dopado y metalizado del catalizador y revisiones bibliográficas. En procesos y aplicaciones se engloba todo lo referido a nuevos ensayos de degradación de compuestos, estudios sobre soportes para el catalizador y diseños de fotorreactores/plantas piloto.

Lo que primero salta a la vista es que el desarrollo del proceso todavía es insuficiente pues sigue habiendo una importante aportación dentro del campo de los estudios básicos. Al mismo tiempo, su aplicación en fase gaseosa a tomado un creciente importancia, que se aprecia si comparamos la figura 6 con la 5. Así mismo, los catalizadores soportados parece que han pasado a ser utilizados con mayor frecuencia en aplicaciones reales, siendo en fase gaseosa la única opción posible.

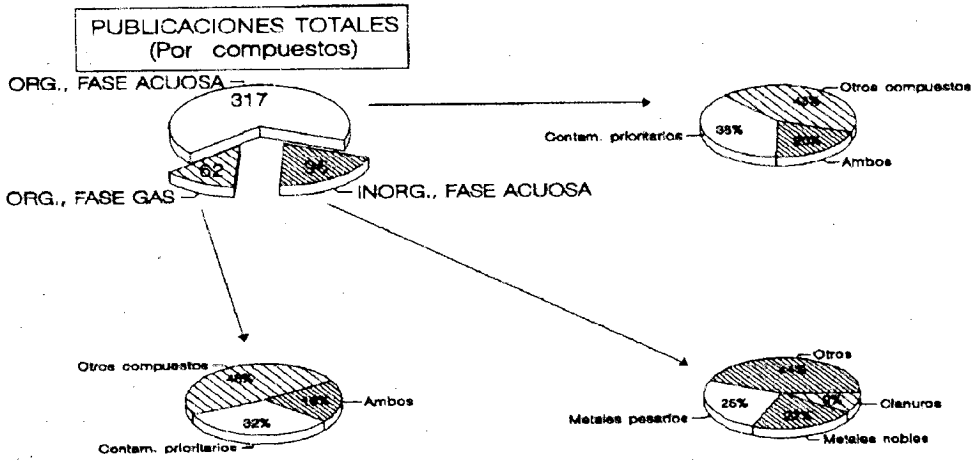


FIG. 5.- Tipos de compuestos fotocatalíticamente degradables.

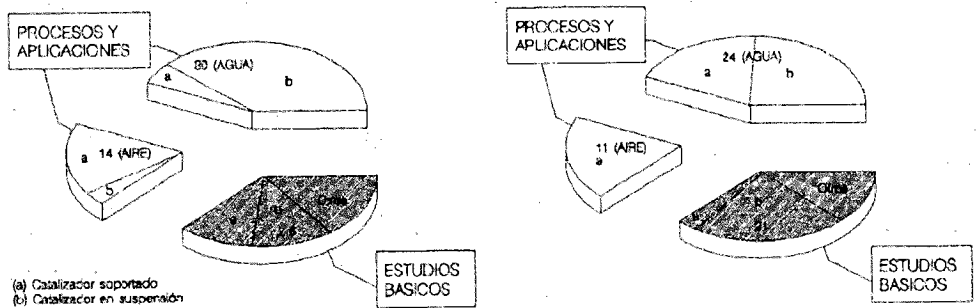


Figura 1.6.a. «1ª Intern. Conf. on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air». Noviembre 1992, London, Ontario, Canadá.

Figura 1.6.b. «1ª Intern. Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remedation». Junio 1994, London, Ontario, Canadá.

FIG. 6.- Congresos realizados exclusivamente relacionados con degradación fotocatalítica.

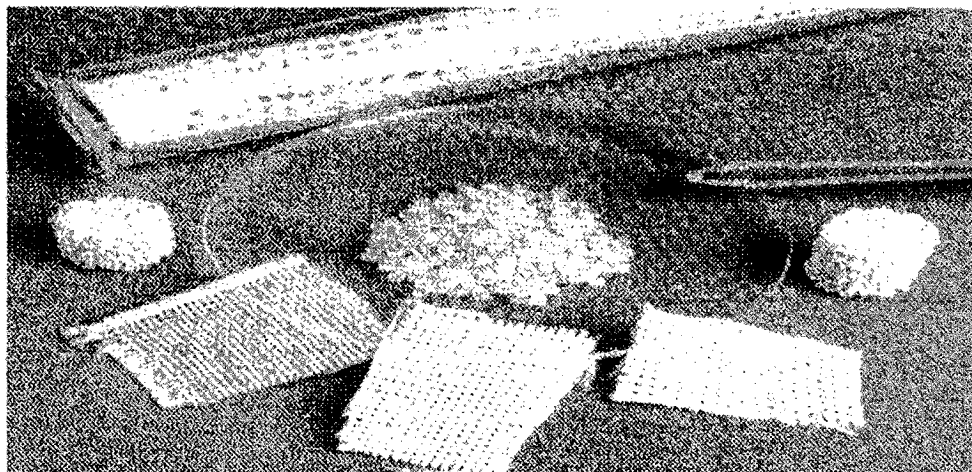


FIG. 7.- Diferentes soportes para depositar TiO_2

Aplicaciones con luz artificial. Fotorreactores

Las aplicaciones de esta tecnología al tratamiento de aguas contaminadas pasan necesariamente por el diseño de un fotorreactor eficiente. La investigación básica del proceso a nivel de laboratorio ha sido realizada la mayoría de las veces mediante dispositivos experimentales lo más perfectos posible y sin tener en cuenta su posible eficiencia, si no que han pretendido conseguir unas condiciones idóneas que permitan una reproducibilidad de los resultados y un conocimiento exhaustivo de todos los parámetros importantes. Esto es correcto cuando se pretende conocer los fundamentos de un proceso, pero ha originado que surjan muchas dudas a la hora de intentar sobreescalar los dispositivos, lo cual ha hecho que aparezca un nuevo campo de investigación totalmente separado del anterior, como es el diseño de fotorreactores para fotocatalisis heterogénea. Los principales factores que se deben optimizar en estos reactores son el aprovechamiento energético de la radiación emitida por la lámpara y la disposición del catalizador. En cuanto al rendimiento energético, los diseños que sitúan la fuente de energía (habitualmente una lámpara UV) en el centro de un reactor anular son los más correctos, y de hecho prototipos ya comerciales, como el patentado por Nulite (1991), se basan en este principio.

La disposición del catalizador dentro del reactor anular, así como el tipo de soporte inerte a utilizar, si no se quiere trabajar con suspensiones, es un aspecto todavía a

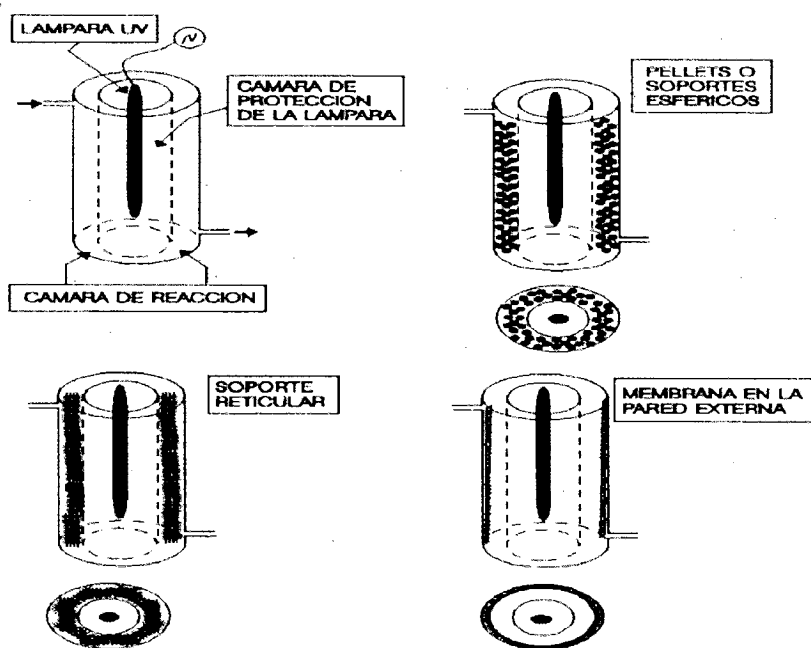


FIG. 8.- Diseños de fotorreactores con luz artificial.

desarrollar ya que existen múltiples propuestas y no hay una decisión sobre cual sería la más idónea.

En la figura 7 (Solar Energy Research Institute, USA, 1991), pueden apreciarse diferentes formas de fijación del catalizador sobre soportes porosos e inertes, se ha usado para ello tanto cristal (en forma de bolas o depositando el catalizador directamente sobre la superficie del tubo por donde circula el agua), como diferentes materiales cerámicos, polímeros e incluso algunos metales. Estos soportes pueden ser en forma de malla, pellets, etc. La disposición dentro de un reactor puede apreciarse en el siguiente dibujo (figura 8).

Las ventajas de trabajar con el catalizador inmovilizado en vez de en suspensión son claras; se evita la separación posterior al tratamiento, su recuperación en unas condiciones óptimas que permitan su reutilización y la resuspensión del sólido como paso previo del proceso. Las desventajas son:

- La disminución de centros activos en un determinado volumen fotoactivado en comparación con la misma cantidad de catalizador en suspensión.
- Limitaciones en la transferencia de masa, que llega a ser la etapa controlante a bajos caudales (Matthews, 1992; Ollis, 1991). Además, este efecto es particularmente intenso cuando se aumenta la potencia de iluminación, llegando a ser completamente limitante. Cuando esto ocurre la velocidad de reacción es independiente del flujo de fotones incidente.

Aplicaciones con radiación solar

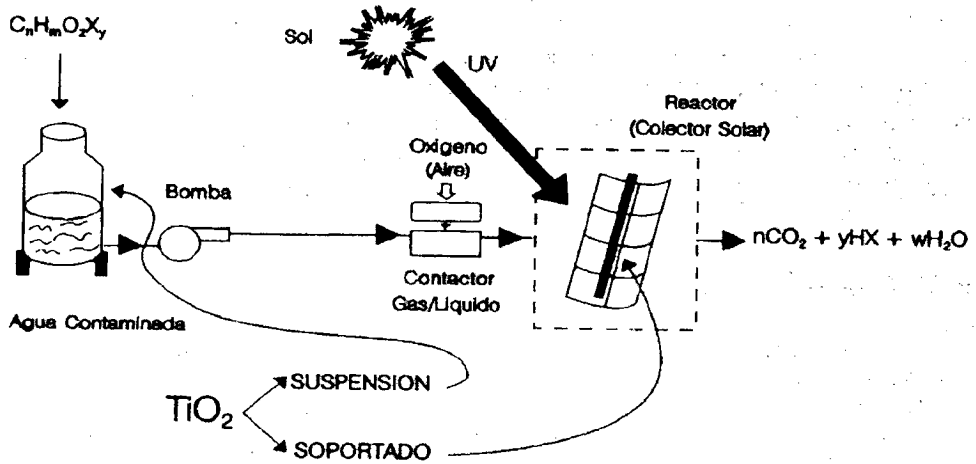


FIG. 9.- Esquema básico de fotoreactor solar

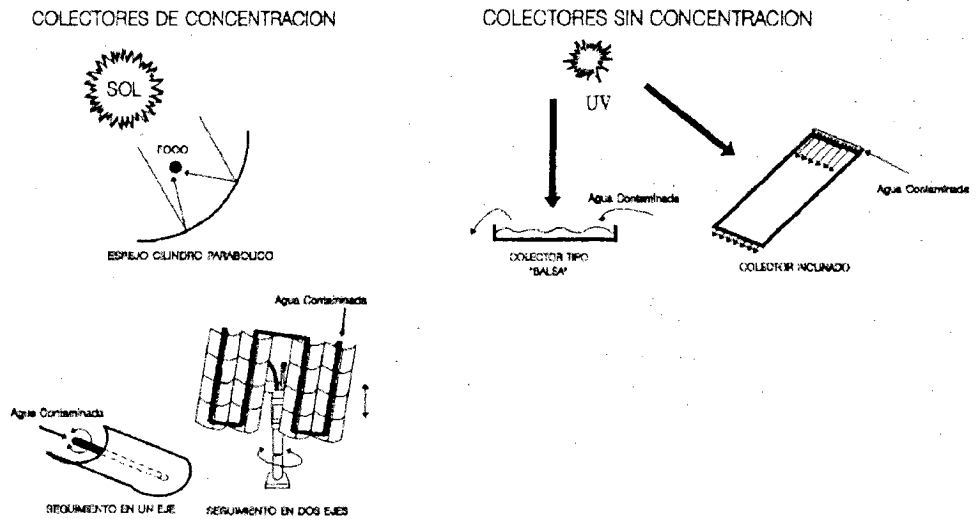


FIG. 10.- Diseños de reactores con luz solar

El dispositivo básico para la utilización de la energía solar en estas aplicaciones es el que aparece en la figura 9. Los dos aspectos primordiales donde incide el actual desarrollo de los sistemas solares fotocatalíticos son el uso de catalizador soportado (con los mismos inconvenientes y ventajas que en los fotorreactores con luz artificial) y la elección del colector solar adecuado (figura 10). La disyuntiva entre colectores con concentración o planos radica en aspectos económicos que hagan más deseables unos u otros, ya que el proceso únicamente necesita la incidencia de fotones de una banda de longitudes de onda determinada para su funcionamiento y ambos tipos de colector cumplen este requisito. La investigación en este campo no ha hecho más que empezar, pero los resultados obtenidos hasta ahora son muy prometedores.

BIBLIOGRAFÍA

- SERPONE, N. Y PELIZZETTI, E. (1989): «Photocatalysis, Fundamentals and Applications». *John Wiley and Sons, New York, 650 p.*
- BAHNEMANN, D.W. et al., (1991): «Mechanism of organic transformations on semiconductor particles». En «*Photochemical conversion and storage of solar energy*» (Pelizzetti, E. y Schiavello, M., Ed), *Kluwer Academic Publish, Amsterdam, 251-276.*
- PELIZZETTI, E. et al., (1993): «Photocatalytic process for destruction of organic water contaminants». En «*Chem. reactor tech. for environ. Safe reactors and products*», *Kluwer Ac. Publ., Amsterdam, 577-608.*
- SERPONE, N. et al., (1993): «Heterogeneous photocatalyzed oxidation of phenols, cresols and fluorphenols in TiO₂ suspensions». *Adv. Chem. Ser., 238: 281-314.*
- BLAKE, D.M. (1994): «Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air». *National Technical Information Service, U.S. Dept. of Commerce, Springfield, 80 p.*
- BAHNEMANN, D.W. et al., (1993): «Photocatalytic detoxification: Novel catalyst, mechanism and solar applications». En «*Photocatalytic purification and treatment of water and air*» (Ollis, D. y Al-Ekabi, H., Ed), *Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 301-319.*
- PELIZZETTI, E. y MINERO, C. (1993): «Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO₂ particles». *Electrochimica Acta, Vol. 38, 1: 47-55.*
- CAREY, J.H. et al., (1976): «Photodechlorination of PCBs in the presence of TiO₂ in aqueous suspensions». *Bull. of Environ. Contamination and Toxicol., Vol. 16, 6: 697-701.*
- LEGRINI, O. et al. (1993): «Photochemical process for water treatment». *Chem. Rev., 3: 671-698.*
- AL-EKABI, H. et al., (1991): «Advanced technology for water purification by heterogeneous photocatalysis». *Int J. of Environ. and Pollution, Vol. 1, 1/2: 125-136.*
- SOLAR ENERGY RESEARCH INSTITUTE (1991): «Shedding a New Light on Hazardous Waste». *Solar Technical Information Program, Golden, Colorado, USA, 17p.*
- MATTHEWS, R.W. et al., (1992): «Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide». *J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 64: 231-246.*
- OLLIS, D.F. (1991): «Destruction of water contaminants». *Environ. Sci. Technol., Vol. 25, 9: 1523-1528.*