

# Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocátalisis con $\text{TiO}_2/\text{UV}$ : caso azul de metileno

Julio Alberto Clavijo Penagos\*

Universidad de América. Bogotá - Colombia

FECHA DE ENTREGA: 7 DE FEBRERO DE 2013

FECHA DE APROBACIÓN: 7 DE MARZO DE 2013

**Resumen** Dada la gran importancia que la fotocátalisis heterogénea y los procesos avanzados de oxidación actualmente tienen alrededor del mundo entero en cuanto a la descontaminación de aguas se refiere, es necesario entender los procesos básicos que permiten la degradación de contaminantes orgánicos para apreciar o aplicar adecuadamente la fotocátalisis heterogénea a un interés dado. Por ello, este trabajo presenta una revisión de las reacciones que permiten degradar un contaminante del agua orgánico típico (Azul de metileno) mediante fotocátalisis con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , como punto de partida para profundizar en esta tecnología de altísimo interés mundial desde hace ya casi 30 años.

**Abstract** Given the high relevance that heterogeneous photocatalysis and advanced oxidation processes have referred to water decontamination problems around the whole world, it is necessary to understand the basic processes that allow the degradation of organic pollutants to estimate or to apply heterogeneous photocatalysis adequately to a given interest. Then, this work presents a review of the chemical reactions that allow degrading a typically organic water pollutant (Methylene Blue) by heterogeneous photocatalysis with  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  as initial step to understand this technology which is of the highest world concern since almost 30 years so far.

**Palabras Clave:** fotocátalisis, degradación,  $\text{TiO}_2$ , azul de metileno.

**Keywords:** photocatalysis, degradation,  $\text{TiO}_2$ , methylene blue.

---

\* julio.clavijo@profesores.uamerica.edu.co

## 1. Introducción

Es ya un tema de interés mundial el estudio y la aplicación de la fotocatalisis heterogénea para resolución de problemas ambientales, dado que la descontaminación del aire y de las aguas puede hacerse, dentro de ciertos límites operacionales, con un alto grado de purificación, a bajo costo y sin producir resultados indeseables, como nuevas fases orgánicas enriquecidas con los contaminantes retirados del agua, por ejemplo [7]. La fotocatalisis mediante  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , que pertenece al grupo de las llamadas tecnologías avanzadas de oxidación (TAO), promete ser una de las herramientas más usadas en un futuro ya bastante cercano para solucionar los problemas de contaminación del aire y de las aguas, especialmente de las aguas producto de la actividad industrial [2].

La literatura demuestra ampliamente que la utilización de  $\text{TiO}_2$  y luz UV permite la degradación de una gran variedad de contaminantes orgánicos en aguas [7] [1] [8], incluso hasta niveles de degradación cercanos al 100 %, si bien el valor real de la cantidad de contaminante degradado depende directamente de los diversos factores que intervienen en las reacciones del proceso actualmente identificadas, como se tratará de ilustrar más adelante en este texto. Teniendo en cuenta este muy interesante y promisorio panorama, el objetivo de este documento es delinear los fundamentos que gobiernan las reacciones de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en aguas según como la literatura actual lo permite entender [8] [5].

Por tanto, este trabajo es una presentación de los fundamentos de las reacciones de degradación de compuestos orgánicos en aguas por fotocatalisis con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  basado en una revisión de la literatura disponible, para que el interesado en ingresar por este medio a la fotocatalisis aplicada pueda tener una base razonable para empezar a trabajar en este tema, sobre todo, en lo que a la teoría de las reacciones involucradas y a sus mecanismos se refiere. Se hace especial énfasis en el caso del azul de metileno como molécula representativa de los diversos contaminantes que puede tener el agua, y se incluyen las reacciones propuestas en la literatura para la degradación fotocatalítica con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  de otros tipos de contaminantes acuosos, como otros tintes y algunas moléculas orgánicas usadas comúnmente como solventes o como biocidas.

## 2. Esquema básico de las reacciones de degradación

La degradación de contaminantes orgánicos, especialmente moléculas con altos contenidos de anillos aromáticos y alta diversidad de grupos funcionales, es de alta importancia para aproximarse al entendimiento de la forma en que la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  funciona para la purificación de aguas por este método. Como las aguas que están contaminadas pueden ser matrices bastante complejas, la aplicación de la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  resulta ser bastante interesante dado que se ha demostrado que la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  procede a través de procesos avanzados de oxidación (PAO) y mediante ellos se puede llegar a la casi total mineralización de los contenidos contaminantes de las aguas puesto que la

técnica, al no ser selectiva a algún contaminante en especial, puede degradar casi cualquier contaminante orgánico que tenga el agua, gracias a las propiedades de la especie degradante conocida más importante del proceso, el radical  $\text{OH}^\bullet$ .

La fotocatalisis heterogénea ocurre básicamente de acuerdo al siguiente esquema de cinco pasos [9]:

1. Transferencia de los reactivos en la fase fluida.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos sobre el catalizador sólido.
3. Reacción en la fase adsorbida.
  - (a) Absorción de los fotones por el sólido.
  - (b) Creación fotoinducida de electrones y huecos.
  - (c) Reacciones de transferencia de electrones (Ionosorción, neutralización de carga, formación de radicales, reacciones superficiales...).
4. Desorción de los productos de la fotocatalisis.
5. Remoción de los productos de la fotocatalisis de la fase fluida.

Debe tenerse claro que los fotones son absorbidos por el sólido, y esto cuando la energía de los mismos es  $\geq E_G$  ( $E_G = \text{gap}$  del  $\text{TiO}_2$ , alrededor de 3 eV). Por ello, se habla de fotocatalisis y no de fotoquímica en fase absorbida [9].

En el caso de la eliminación de contaminantes orgánicos por fotocatalisis con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , el primer paso es la transferencia de R desde la fase fluida hacia la superficie del catalizador, donde R es el contaminante orgánico; el segundo paso es la adsorción de R sobre el  $\text{TiO}_2$ ; el tercer paso es la formación fotoinducida de un electrón  $e^-$  (para la banda de conducción del catalizador) y un hueco  $h^+$  (en la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ ); el cuarto paso es la ocurrencia de las reacciones que dan lugar a la degradación de R; el quinto paso es la desorción de los productos de degradación y el último paso es la remoción (o eliminación) de los productos provenientes de la degradación.

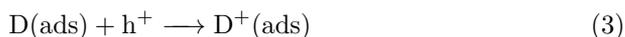
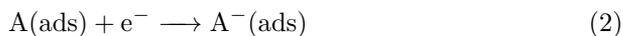
La fotocatalisis con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  es uno de los denominados procesos avanzados de oxidación (PAO) porque en el paso 3) aparecen reacciones que dan lugar a la formación de especies no comúnmente encontradas en procesos de oxidación conocidos, y entre ellas, el radical hidroxilo,  $\text{OH}^\bullet$ , el cual es uno de los oxidantes más fuertes conocidos, y se cree que es la intervención del  $\text{OH}^\bullet$  la que facilita la degradación del contaminante orgánico [8] [5] [9] [13] como se verá a continuación.

### 3. Posibles mecanismos de las reacciones de degradación

#### 3.1. Fundamento general del proceso fotocatalítico

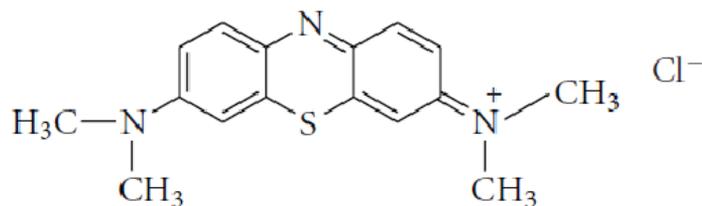
Una vez que las moléculas del contaminante orgánico se han adsorbido sobre la superficie del catalizador, en este caso  $\text{TiO}_2$ , puede empezar el proceso fotocatalítico, porque la interacción de la radiación UV con el sólido produce la aparición de los pares electrón-hueco, puesto que simultánea a la formación del par electrón-hueco, en presencia de la fase fluida ocurre la adsorción espontánea antes descrita de especies aceptoras (A) o dadoras (D) de electrones, y según el potencial redox (o el nivel de energía) de la especie adsorbida, ocurre transferencia

de electrones hacia las moléculasceptoras y también ocurre cesión de electrones desde las moléculas dadoras hacia el catalizador sólido (CS) [8]:



Cada uno de los iones formados empieza entonces a reaccionar con R para formar los productos de degradación, que son los intermediarios y los productos finales. Se espera que el proceso de degradación logre la transformación de la mayor cantidad posible de contaminante orgánico, y que los productos finales de la degradación sean especies totalmente inocuas tanto para la vida acuática como para el ambiente en general; y en lo posible, que sean en su totalidad sustancias inorgánicas (mineralización), o por lo menos, orgánicas no tóxicas para la vida animal ni humana. Claramente, la degradación puede verse afectada si ocurre la recombinación de las especies fotogeneradas, razón por la que muchos estudios han incluido especies que al ser adicionadas al empezar la fotocatalisis evitan la recombinación y así aumentan el porcentaje de contaminante finalmente degradado [11].

Entre los muchos compuestos orgánicos e inorgánicos que se pueden degradar por fotocatalisis con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , los colorantes o tintes han sido las moléculas más estudiadas gracias a que el seguimiento de la degradación puede hacerse a través de espectrofotometría, aprovechando la absorción en el visible característica de cada colorante. Como ejemplo de la forma en que puede proceder la degradación de contaminantes orgánicos por fotocatalisis con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , a continuación el caso del azul de metileno. Debe tenerse en cuenta que el  $\text{TiO}_2$  usado con mayor frecuencia en la literatura es el Degussa P-25, y a éste se aplica lo expuesto en este documento.



**Figura 1.** Estructura química del Azul de metileno (AM, Cloruro de Tetrametiltionina, Cloruro de 3,7-bis (dimetilamino)-fenazationio, 319,85 g/mol).

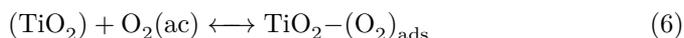
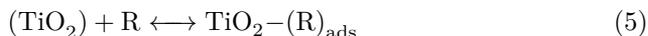
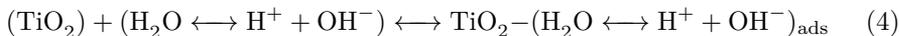
### 3.2. Mecanismo de la degradación del Azul de metileno con $\text{TiO}_2/\text{UV}$

Lo primero que debe tenerse claro es acerca de las reacciones que llevan a la degradación del contaminante orgánico, en este caso AM, pueden ser muy variadas en virtud de la presencia de radiación UV, la cual puede dar lugar a la aparición de muchas especies fotogeneradas al interior del sistema. Además, aunque pueden producirse muchas especies reactivas, y por lo tanto, muchas reacciones, la importancia de cada especie o de una reacción particular está íntimamente relacionada con los diversos factores que afectan las reacciones fotocatalíticas, como el flujo de radiación UV, el medio de la reacción, la masa del catalizador, o el estado de agregación del mismo, entre otros. [6]

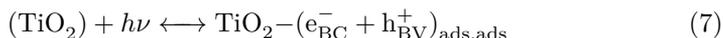
La literatura demuestra que los huecos positivos son las mayores especies oxidantes si el pH del sistema es ácido, pero a pH básico, las principales especies oxidantes son los radicales hidroxilos, como se dijo antes. [6]. Esto se explica porque a pH básico los radicales  $\text{OH}^\bullet$  se forman más fácilmente por oxidación de los aniones  $\text{OH}^-$  disponibles (adsorbidos) sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$ , por lo que la eficiencia del proceso fotocatalítico aumenta [14] [4].

Cuando la degradación se realiza con Degussa P-25 en medio acuoso, la literatura demuestra que se logra la casi total mineralización del contaminante orgánico, es decir, que casi todo el carbono, el nitrógeno y el azufre presentes en la molécula se convierten en especies inorgánicas, o por lo menos, en sustancias orgánicas no contaminantes [7] [10]. Esto puede ocurrir, cuando R es el AM, según las siguientes reacciones [10], que se pueden clasificar en varias etapas, si bien ellos pueden ocurrir de manera consecutiva, simultánea o alternativa [3]:

Interacción de las especies presentes en el agua con el  $\text{TiO}_2$  (Adsorción):



Formación de los pares electrón–hueco:



Formación de especies oxigenadas reactivas (EOR):

- Ionosorción del oxígeno:



- Reacción de los  $\text{OH}^-$  con el  $h^+$ :



- Producción de  $\text{HO}_2^\bullet$ :



- Formación transitoria de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



- Reacción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  con el  $e_{\text{BC}}^-$ :

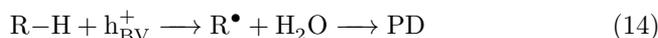


Degradación de R:

- Oxidación de R por sucesivos ataques del  $\text{OH}^\bullet$ :



- Oxidación directa de R por reacción con el  $\text{h}^+$ :

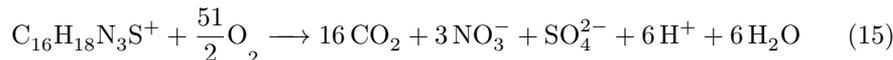


PD = Productos de degradación.

De todas las especies oxigenadas reactivas que se han propuesto en la literatura ocurren en la degradación de contaminantes orgánicos, se cree que la importancia del radical  $\bullet\text{OH}$  en la degradación depende estrechamente de la molécula a ser degradada al tiempo que pueden existir mecanismos de degradación diferentes para cada contaminante de acuerdo con las condiciones experimentales bajo las cuales se realice la degradación fotocatalítica [11] [3].

Entonces, debe tenerse claro que este ejemplo de degradación del azul de metileno es tan sólo una muestra de lo que puede lograrse con fotocatalisis en cuanto a eliminar un contaminante típico del medio acuoso. Existen otros muy buenos ejemplos en la literatura de degradación fotocatalítica de otros tipos de contaminantes, como por ejemplo, pesticidas diversos [13] contaminantes orgánicos nitrogenados [11] compuestos azoicos [12], colorantes [7], y otros, y cada uno propone su mecanismo de degradación para cada compuestos y para cada conjunto de condiciones experimentales trabajados. Incluso hay autores que asignan mucha mayor importancia en la degradación del compuesto orgánico de turno a los huecos  $\text{h}^+$  y a los radicales  $\bullet\text{OH}$  que a cualquier otra especie reactiva [6]. Hay trabajos con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que también incluyen sus propios mecanismos de degradación de compuestos orgánicos en agua para cada contaminante orgánico de interés en cada trabajo.

Claramente, las reacciones (13) y (14) tan sólo representan una gran variedad de procesos complejos que permiten que el colorante sea destruido por las especies oxidantes hasta lograr la total mineralización del mismo, la cual generalmente consiste en que el colorante se descompone dando sus átomos constituyentes diferentes al carbono en forma de especies inorgánicas donde los mismos están en sus más altos estados de oxidación, quedando prácticamente todo el carbono inicial como  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Finalmente, en el caso de la degradación con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  del AM, la estequiometría de la degradación vía oxidación total del AM, tal como lo indica la literatura [7], es muy probablemente la siguiente:



Como se puede notar en la anterior ecuación, la degradación del AM termina produciendo compuestos totalmente inofensivos para la vida acuática, es decir, logra una mineralización totalmente conveniente. Esto indica que la degradación no sólo puede seguirse por método colorimétrico (como tradicionalmente se hace), sino también puede pensarse en implementar nuevos métodos de seguimiento de la degradación fotocatalítica del AM aprovechando el cambio en las propiedades fisicoquímicas del sistema a medida que van apareciendo los productos de degradación. Sustancias como las vistas en la parte derecha de la ecuación (15) claramente deben permitir observar un cambio evidente y medible en propiedades como la conductancia eléctrica, la densidad, la tensión superficial, el índice de refracción e incluso la viscosidad, con respecto a la mezcla acuosa antes de la degradación. Esto permite plantear y explorar nuevos posibles métodos de seguimiento *in situ* de la degradación no sólo del AM, sino muy probablemente, de muchos otros contaminantes acuosos degradados por fotocátalisis con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ .

#### 4. Conclusiones

La degradación de contaminantes orgánicos mediante fotocátalisis con  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  ha sido un campo de investigación muy prolífico desde los años 80–90, por lo que actualmente son muy abundantes las aplicaciones que de esta tecnología se encuentran en la literatura. Es claro que para cada conjunto de condiciones experimentales y para cada contaminante degradado de interés se puede proponer un mecanismo de degradación, por lo que no se puede hablar de mecanismo universales de degradación ni de especies degradantes de importancia sino al interior de cada caso en particular. Sin embargo, es claro que la degradación de contaminantes orgánicos es una posibilidad de tecnología verde para el tratamiento de aguas de muy interesante perspectiva para un futuro bastante cercano y al alcance de economías de toda capacidad, dado sus muy bajos costos de implementación en comparación a muchas otras tecnologías de descontaminación de aguas existentes en la actualidad.

#### Referencias

1. Blake, D. (1997). Bibliography of Work on Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. National Renewable Energy Laboratory: Golden Co.
2. Blesa, M.: Introducción. En M. Blesa (Ed.), Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea (pág. xii). Buenos aires, Argentina: CYTED. (2011).
3. Friedmann, D., Mendive, C., Bahnemann, D.:  $\text{TiO}_2$  for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. Applied Catalysis B: Environmental, 99, 398–406. (2010).
4. Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A.: Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV/ $\text{TiO}_2$  and VIS/ $\text{TiO}_2$ : Comparative mechanistic and kinetic investigations. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 130, 35.(2000).

5. Grella, M., Loeb, B., Restrepo, G., Lagorio, M., Román, E.S.: Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. En M. Blesa (Ed.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (págs. 103-117). Buenos aires, Argentina: CYTED. (2011).
6. Guo, M., Ng, A., Liu, F., Djuricic, A., Chan, W.: Photocatalytic activity of metal oxides – The role of holes and OH\* radicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107, 150–157. (2011).
7. H. Lachheb, E. P.: Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75. (2002).
8. Herrmann, J.-M.: Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115–129. (1999).
9. Herrmann, J.-M.: Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 461–468. (2010).
10. Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., C. Guillard, J.: Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 145. (2001).
11. Jing, J., Liu, M., Colvin, V. L., Li, W., Yu, W. W.: Photocatalytic Degradation of Nitrogen-containing Organic Compounds over TiO<sub>2</sub>, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2010), doi:10.1016/j.molcata.2011.10.002 (2011).
12. Konstantinou, I., Albanis, T.: TiO<sub>2</sub> – assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Appl. Catal. B: Environmental* 49, 1–14. (2004 ).
13. S. Devipriya, S. Y.: Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy Materials & Solar Cells* , 86, 309–348. (2005).
14. Shourong, Z., Qingguo, H., Jun, Z., Bingkun, W.: A study on dye photoremoval in TiO<sub>2</sub> suspension solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 235. (1997).