

CAPITULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La revisión bibliográfica se centró en las áreas de síntesis y modificación de semiconductores para la aplicación fotocatalítica.

2.1 Síntesis de Fotocatalizadores

El uso de la técnica de sol-gel (anexo A) en la obtención de materiales fotocatalizadores, se debe a que los semiconductores obtenidos así, muestran mejoras en sus propiedades ópticas y aumento del área superficial (Chávez et al., 2007), propiedades importantes en la aplicación de estos materiales. Se ha estudiado el método de sol-gel buscando las mejores condiciones para la síntesis de TiO₂ con el uso de diferentes precursores (Zhang et al., 2000 y Saragiotto et al., 2008). El aumento de aplicación de materiales fotocatalizadores en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, ha llevado a ampliar el estudio de estos materiales buscando mejoras para su aplicación, con dopaje, uso de soportes e incorporación de adsorbentes.

2.2 Modificación de Fotocatalizadores

2.2.1 Dopaje

En la síntesis de semiconductores, se denomina dopaje al proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor puro (también referido como *intrínseco*) con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas. Las impurezas utilizadas dependen del tipo de semiconductores a dopar. Semiconductores con dopajes ligeros y moderados se los conoce como extrínsecos.

En diversos trabajos, se ha estudiado el dopado de semiconductores para mejorar sus propiedades fotocatalíticas, por ejemplo Silveyra, et al. (2005) encontraron que la incorporación de N₂ a la superficie de TiO₂, reduce el ancho de banda prohibida logrando actividad fotocatalítica bajo luz visible; Zuo, et al. (2006) estudiaron la

degradación fotocatalítica de diversos compuestos orgánicos volátiles dopando con diferentes metales, encontrando mejorías con Ag^{+1} en el caso de TiO_2 comercial y Fe^{+3} en TiO_2 sintetizado por la técnica de sol-gel. También se ha utilizado TiO_2 dopado con cationes para la degradación de tintes, Kiriakidou et al. (1999), reportaron que el uso de W^{+6} como dopante duplica la degradación inicial del tinte. Por otro lado, la presencia de Cu^{+2} en el TiO_2 , disminuyó levemente la degradación de cianuro, los autores sugieren que esto se debió a que porcentajes de Cu^{+2} mayores a 0.1 % en peso, parece cubrir la superficie del TiO_2 , disminuyendo la absorción de fotones, lo que promueve la recombinación de los electrones y huecos (Chiang et al., 2002). La incorporación de negro de carbón durante la síntesis por la técnica de sol-gel del TiO_2 , logró mejorar la degradación del tinte MV-8, ya que aunado a la sinergia semiconductor adsorbente, el negro de carbón causó un efecto dopante en el semiconductor (M.E. Rincón et al., 2005).

2.2.2 Uso de soportes

El uso de soportes como vidrio, metales y minerales, ha sido estudiado con el fin de que el material fotocatalizador pueda ser reutilizado sin necesidad de filtrados posteriores, y sin que afecte de forma negativa su desempeño fotocatalítico. Por ejemplo, se realizó un estudio de degradación de compuestos orgánicos con TiO_2 depositado en esferas de vidrio, obteniendo conversiones de hasta 90 % para los contaminantes. (Tsoukleris et al., 2007). En el caso de soporte en minerales como sílice y zeolitas, se busca lograr al menos uno de tres efectos: soporte, dispersión y/o adsorción.

2.2.3 Incorporación de adsorbentes

El uso de compositos semiconductor/adsorbente como fotocatalizadores, tiene grandes ventajas. El adsorbente puede tener varias funciones que mejoren la eliminación del contaminante, ya que pueden funcionar como soportes y/o dopantes del catalizador y como adsorbentes del contaminante.

En un estudio realizado en la degradación del tinte azul del metileno con TiO_2 soportado en zeolita sódica y reducida (NaY y HY), se logró remover el contaminante hasta el 100

%, lo cual no se logró con el uso de TiO_2 solo. Se concluyó que esto se debió a que el uso de la zeolita evita la recombinación de pares electrón-hueco y además adsorbe oxígeno el cual es esencial en proceso de aceptación de electrones del TiO_2 . Además la habilidad de la zeolita de absorber el tinte favorece la degradación fotocatalítica del mismo (Tayade et al, **2007**). En otra investigación se estudió la degradación de bisfenol A con compositos de TiO_2 /zeolita preparados por la técnica de papel la cual consiste en preparar una pulpa con TiO_2 , zeolitas y fibras cerámicas, después se preparó el papel según el método T205 de la Asociación Técnica de la industria del papel y la pulpa. El TiO_2 en papel tuvo una menor eficiencia de degradación en comparación con el uso de TiO_2 en suspensión. Comparando eficiencia de remoción del bisfenol A, con uso de TiO_2 papel y de los compositos TiO_2 /zeolita en papel, estos últimos tuvieron un mejor desempeño (Fukahori et al., **2003**).

También se ha reportado el estudio de catalizadores con soportes de zeolita e incorporación de metales como dopantes, para la degradación de naranja de metilo con aplicación de luz solar (Chatti et al., **2007**). Este estudio concluyó que la incorporación de zeolita retrasa la recombinación del electrón y promueve la fotoreducción del naranja de metilo, además aumenta el área superficial y las propiedades de intercambio iónico. Otro trabajo analiza el efecto de distintos parámetros en la degradación del tinte violeta 10 básico utilizando como fotocatalizador compositos de TiO_2 /NaY. Este estudio reportó que las temperaturas de calcinación pueden producir cristales de TiO_2 en el soporte de zeolita. El composito no forma una mezcla mecánica, sino el TiO_2 se dispersa en el soporte y los poros de la zeolita se bloquearon parcialmente. Las reacciones mas importantes no se llevaron a cabo en la superficie del catalizador sino vía reacción del tinte con los radicales hidroxilo, ya que el tinte no fue absorbido en el catalizador (Wang et al, **2008**).

2.3 Compositos TiO_2 /Clinoptilolita

En el caso particular de compositos de TiO_2 /clinoptilolita en aplicaciones fotocatalíticas, se encontró que el crecimiento de las partículas de TiO_2 se ve restringido por la zeolita,

en proporciones de 5/95 y 10/90; también reportan transiciones en los espectros IR asociados a uniones Ti-O-Al y Ti-O-Si, lo que nos indica una interacción química. En lo que respecta a la actividad fotocatalítica el composito muestra mejor eficiencia a bajas concentraciones iniciales, para la degradación del naranja de metilo (Fangfei et al., **2005**). También se han realizado estudios de degradación de tintes rojo ácido 114 y amarillo 23. En la degradación de rojo ácido 114, la clinoptilolita actúa solo como soporte, mientras que para el tinte amarillo 23, se comporta como adsorbente logrando un efecto sinérgico con el TiO₂. Se probaron distintas proporciones catalizador adsorbente encontrado que el composito de mejor resultado fue el 10 % TiO₂ y 90 % clinoptilolita (Nikazar et al. **2007** y **2008**).

2.4 Fotodegradación de Cianuro

Se ha estudiado recientemente la degradación de cianuro utilizando procesos avanzados de oxidación, para remediación de efluentes de la lixiviación del oro. El uso de fotocátalisis para tratar estos efluentes parece prometedor, pues permitiría recuperar metales acomplejados al contaminante, utilizar fuentes de energía de bajo costo, degradar el CN⁻ a CNO⁻ que es 1000 veces menos tóxico y en algunos casos hasta mineralización.

Chiang, et al. (**2003**) estudiaron la cinética y mecanismos de oxidación del cianuro en la presencia de UV y TiO₂ como catalizador. Concluyeron que la oxidación de cianuro a cianato se lleva a cabo en la superficie del catalizador. El grado de degradación depende de la concentración, del tipo de catalizador, de la concentración de aire y del pH inicial. En este estudio cambiaron los grupos hidroxilo en la superficie del catalizador con iones flúor, para confirmar que el cianuro se oxida únicamente por vía indirecta y se desarrolló un modelo cinético de la reacción de oxidación fotocatalítica del cianuro. En otro estudio realizado por Chiang, et al. (**2002**) se utilizó TiO₂ dopado con Cu⁺² a diferentes proporciones, para la degradación de cianuro. Los resultados mostraron menor degradación de cianuro, cuando se utilizó el catalizador dopado comparado con el TiO₂ sin dopar, con excepción del dopado a 0.1 % en peso, donde se observó una ligera

mejora en la eficiencia. Esta ligera mejoría se atribuyó a que un porcentaje de Cu^{+2} mayor a 0.1 % en peso, podría cubrir la superficie del TiO_2 , disminuyendo la absorción de fotones y además promover la recombinación electrones/hueco.

En otros estudios de fotodegradación de cianuro con compositos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, realizados por Ismail, et al. (2004) obtuvieron una eficiencia de eliminación de cianuro del 97 % en un lapso de 6 hrs. Dabrowski, et al. (2005) realizaron un estudio comparativo en la degradación de cianuro utilizando TiO_2 en suspensión y TiO_2 depositado en micro esferas de vidrio. Se obtuvieron mejores resultados de fotodegradación utilizando el TiO_2 en suspensión, pues la eficiencia de degradación bajó en un 25 % al estar depositado el material, sin embargo, la posibilidad de recuperación y reuso del material, tiene gran peso económico, por lo que la baja de eficiencia se justifica.

Van Grieken, et al. (2005) estudiaron la descomposición de complejos de hexacianoferrato (II) y (III), con TiO_2 en suspensión y depositado en sílice. La descomposición fotocatalítica de estos complejos se lleva a cabo por la sustitución progresiva del ligando cianuro por moléculas de agua. Al utilizar TiO_2 soportado se obtuvieron mejores resultados que con el TiO_2 sin soporte, ya que se evita el proceso de desactivación por la adsorción de los iones de hierro a la superficie de la sílice. La sílice funciona como un filtro, permitiendo el paso de cianuro libre a las partículas de TiO_2 presentes en el soporte, los complejos se quedan fuera de la estructura porosa.

Augugliaro et al. (1999) estudiaron la degradación de cianuro en la presencia de luz solar, utilizando TiO_2 comercial en suspensión como catalizador. En este artículo reportan los productos de reacción: cianato, nitrito, nitrato e iones carbonato. El modelo cinético de la reacción encontrado se ajusta a la reacción de oxidación utilizando el modelo de Langmuir-Hinshelwood.

A la fecha se han reportado pocos trabajos de investigación sobre la aplicación de materiales de TiO_2 /clinoptilolita en la degradación fotocatalítica de contaminantes. Los

tres artículos encontrados aplican estos compositos a tintes ácidos como: amarillo 23, rojo ácido 114 y naranja de metilo. En estas publicaciones, se sugieren las proporciones de TiO_2 /clinoptilolita de 10/90 y 5/95 como las óptimas para los procesos de degradación fotocatalíticos, tomando como base las cinéticas de eliminación por fotólisis, adsorción y fotocátalisis de los contaminantes analizados. En la degradación de rojo ácido 114, la clinoptilolita actúa solo como soporte, mientras que para el tinte amarillo 23, se comporta como adsorbente logrando un efecto sinérgico con el TiO_2 ; en ambos casos la incorporación de los dos materiales se hizo de forma física, utilizando TiO_2 comercial. Por otra parte, para la degradación del naranja de metilo se usó TiO_2 sintetizado a partir de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, e incorporado a la clinoptilolita después de la síntesis. En ninguno de los casos se le da un tratamiento anterior a la clinoptilolita, ni se toma en cuenta el posible conflicto de cargas entre materiales y contaminantes (los tintes y la clinoptilolita son aniónicos).

La revisión bibliográfica también resalta que la presencia de un agente externo y el tipo de incorporación del mismo en compositos de TiO_2 , pueden provocar corrimiento en las bandas de conducción, variación en el ancho de banda del semiconductor, dopado, etc. Todas ellas, propiedades fundamentales que afectan el desempeño del semiconductor en los procesos fotocatalíticos. Es claro que es necesario ampliar el estudio de estos tipos de compositos, para tener una noción mas clara de los aspectos que pueden intervenir y afectar los procesos de degradación fotocatalítica.