

Nanocatálisis y nanofotocatálisis

Carlos Velasco-Santos

*Profesor e investigador, líder del cuerpo académico
Grupo de Investigación de Materiales Avanzados y Nanotecnología
Instituto Tecnológico de Querétaro
Querétaro, Qto, México
cylaura@gmail.com*

La catálisis forma parte esencial de diversos procesos de nuestra vida. Gracias a ella, tienen lugar diferentes funciones en nuestro organismo efectuadas por un tipo de catalizadores específicos denominados *enzimas*. Sin embargo, y yendo más allá, la catálisis ha hecho posible diversas reacciones en procesos industriales de gran utilidad tales como los que se dan en las industrias química y petroquímica. Entre las más conocidas se encuentran la hidrogenación-deshidrogenación, la desulfuración, el craqueo, el reformado de gasolinas y la oxidación.

En sí, la catálisis estudia los fenómenos que acaecen cuando la velocidad de una reacción química es alterada por la presencia de un catalizador, cuya característica peculiar es la de intervenir en el mecanismo de la reacción sin consumirse ni alterar el rendimiento, modificando al mismo tiempo la energía de activación de dicha transformación (usualmente disminuyéndola). Existen diversos tipos de catálisis: *homogénea* —cuando el catalizador y los reactivos se encuentran dispersos en la misma fase—, *heterogénea* —cuando el catalizador se encuentra en una fase separada— o *enzimática* —que se define como un carácter intermedio entre la homogénea y heterogénea—.

En la catálisis heterogénea pueden tener lugar diversas mezclas de fases, aunque normalmente el catalizador se encuentra en estado sólido y los reactivos en alguna fase fluida. El proceso está influenciado por diferentes factores como la temperatura, la presión, la concentración y, en el caso de catalizadores sólidos, el área superficial del material. Con la aparición de la nanotecnología —donde se lleva a cabo la manipulación de la materia en escala nanométrica, es decir, una mil millonésima parte de un metro—, apareció la nanocatálisis, la cual ha traído consigo mejoras significativas en la velocidad de reacción de diferentes reacciones gracias al aumento del área superficial de los sólidos usados como catalizadores. Es importante mencionar que diversas publicaciones han reportado el

empleo de nanocatalizadores sin aludir directamente a su relevancia.

La diferencia actual entre nanocatálisis y catálisis radica en el tamaño de partícula —menor a 100 nm en el caso de la primera—, comprobándose cambios considerables en el comportamiento y la potencialización de propiedades de los materiales a esta escala. Por ejemplo, las nanopartículas de oro han mostrado una alta actividad catalítica inesperada que no posee este metal a una dimensión mayor (Oliveira, Forster y Seeger, 2015). Asimismo, compuestos con porosidades nanométricas también cambian su actividad catalítica.

Los nanocatalizadores que se obtienen en la actualidad van dirigidos a mejorar la selectividad, un bajo consumo de energía y una elevada efectividad en el rendimiento de la reacción. Su morfología, tamaño y estabilidad térmica y química juegan un rol primordial. La variedad de reacciones que se pueden catalizar con este tipo de nanomateriales es muy diversa, entre ellas la obtención de biocombustibles, reacciones de reducción, las ocurridas en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico y procesos de extracción de aceites ligeros en crudos pesados (Akia, Yazdani, Motae, Han y Arandiyani, 2014; Hu et al., 2015; Langdon et al., 2010; Zhou et al., 2013).

Se tienen muchas tendencias en cuanto a nanocatálisis se refiere. Una de ellas es diseñar procesos más verdes y más seguros, con un mayor control sobre la reactividad. Los nanomateriales que se pueden utilizar como nanocatalizadores se pueden obtener por diferentes métodos que en nanotecnología se clasifican como *top-down* y *bottom-up*. Por su parte, otra corriente se orienta hacia la generación de nanocatalizadores con base en la biomimética (imitación de la naturaleza) para obtener una mejor reactividad (Coppage y Knecht, 2014).

Existen una gran diversidad de nanopartículas catalíticas. No obstante, y de manera muy general, se pueden clasificar en tres tipos: nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos; arcillas exfoliadas usadas como soporte o modificadas como sitios activos para nanocatálisis; nanomateriales con base de carbono que incluyen materiales grafiticos (fulerenos, nanotubos de carbono) y grafénicos que pueden ser usados como soporte de metales nanométricos o directamente utilizados como nanocatalizadores si son modificados químicamente en su superficie. Por supuesto, el uso de enzimas sobre diversas formas de nanomateriales también es un caso de estudio propio.

Además de lo ya mencionado, existe otra variante de la catálisis denominada *fotocatálisis* que involucra la absorción de luz por parte del catalizador o del sustrato. El uso de nanomateriales ha dado

lugar a la *nanofotocatálisis*. Los materiales más estudiados son semiconductores, principalmente óxidos metálicos. Al igual que la catálisis, la fotocatalisis puede ser homogénea y heterogénea. Desde el descubrimiento de la tecnología de fotocatalizadores heterogéneos con óxidos metálicos y el empleo del óxido de titanio (TiO_2) en los años sesenta y setenta, respectivamente (Chen y Poon, 2009; Doerffler y Hauffe, 1964), la fotocatalisis heterogénea se ha centrado en este último material, siendo el más conocido y estudiado debido a su alta eficiencia, bajo costo y la diversidad de técnicas para su obtención.

No obstante, durante la última década se ha producido un considerable número de nuevos materiales fotocatalíticos propuestos como potenciales sustitutos o alternativos del TiO_2 . Estos comprenden otros óxidos metálicos y semiconductores basados en cationes con configuraciones d^0 tales como Ta^{5+} o Nb^{5+} , así como óxidos o nitruros de configuración d^{10} tales como Bi^{3+} , In^{3+} o Ga^{3+} y muchos otros ya tradicionales tales como ZnO , CdS y GaAs . Además, existen otros denominados *single site* y que están conformados por zeolitas con intercambio catiónico. Así, el repertorio de fotocatalizadores en la actualidad es considerable, sean estos semiconductores o derivados de otros materiales soportados (Anandan y Yoon, 2003; Fujishima y Honda, 1972; Hernández-Alonso, Fresno, Suárez y Coronado, 2009).

Aunado a lo anterior, la reducción a tamaño nanométrico de los cristales o del fotocatalizador en sí ha ocasionado cambios considerables en su capacidad. Asimismo, diferentes arreglos tales como nanopartículas, nanotubos y otras formas, así como su dopaje en materiales fotocatalíticos han traído consigo avances importantes relacionados con la generación de activación fotocatalítica al utilizar luz visible en lugar de luz ultravioleta, lo cual amplía su funcionalidad para diversas aplicaciones (Albu Ghicov, Macak, Hahn y Schmuki, 2007; Cong, Zhang, Chen, y Anpo, 2007; Hund-Rinke y Simon, 2006; Maeda y Domen, 2010; Smith, Kar y Subramanian, 2009; Yi et al., 2008).

Como complemento a lo ya mencionado, una nueva serie de fotocatalizadores que cambian su capacidad fotocatalítica cuando son soportados en uno u otro tipo de material nanométrico de carbono ha empezado a surgir, tales como los nanotubos de carbono o el grafeno (Akhavan, Abdolahad, Esfandiar y Mohatashamifar, 2010; Georgios y Wolfgang, 2010; Lee, 2004; Wang, Shi, Lin, Zhu, 2010). Igualmente, y yendo más allá de depositar óxidos como TiO_2 en estos materiales, se han explorado otras alternativas, tales como el desarrollo de híbridos con base en nanotubos de carbono con

silicatos de titanio (Krissanasaeranee, Wongkasemjit, Cheetham y Eder, 2010) y estudios sobre el empleo del óxido de grafito como fotocatalizador (Yeh, Syu, Cheng, Chang y Teng, 2010). La actividad de estos materiales puede variar de acuerdo al grado de oxidación, la separación de las capas gráficas y al dopado que presenten. Esto ha abierto la puerta a una nueva línea de estudio para generar fotocatalizadores que incluyan carbono, carbono nanométrico o estructuras de carbono y carbono nanométrico dopados.

Al respecto, nuestro grupo ha comprobado la efectividad del óxido de grafeno como nanofotocatalizador en la eliminación de contaminantes de tipo fenólico en el agua (Bustos-Ramírez et al., 2015a, 2015b; Pérez-Ramírez, Rosa-Álvarez, Salas, Velasco-Santos y Martínez-Hernández, 2015). Esta es un área de estudio que promete dentro de la nanofotocatálisis, ya que podría evitarse el efecto de recombinación por más tiempo por efecto de los grupos orgánicos que el óxido de grafeno posee en su superficie y de los cuales carece el TiO_2 .

Al igual que en la nanocatálisis, la nanofotocatálisis ha tenido una evolución importante en las dos últimas décadas. La investigación está dirigida a diferentes objetivos, entre los que se incluyen la purificación del agua de contaminantes orgánicos o metales pesados, la depuración del aire, la degradación de plásticos, la obtención de hidrógeno acuático, diversos efectos antimicrobianos, antiempañantes y la conversión de energía solar.

Sin lugar a dudas, la nanocatálisis y nanofotocatálisis han empezado a lanzar productos para el mercado y se constituyen en un campo de estudio enorme que está ofreciendo soluciones para problemas que enfrenta la sociedad contemporánea y del que aún surgen interrogantes y caminos por explorar. Para 2013, se publicaron más de 1500 patentes en los Estados Unidos (Oliveira et al., 2014). Así, los nanomateriales obtenidos han comenzado a salir fuera de los laboratorios para ser producidos y aplicados en la vida cotidiana, tendencia que promete continuar en los años venideros.

Referencias

Akhavan, O., Abdolahad, M., Esfandiar, A. y Mohatashamifar, M. (2010). Photodegradation of Graphene Oxide Sheets by TiO_2 Nanoparticles after a Photocatalytic Reduction. *Journal of*

Physical Chemistry C, 114(30), 12955-12959. doi: 10.1021/jp103472c

- Akia, M., Yazdani, F., Motaei, E., Han, D. y Arandiyan, H. (2014). A Review on Conversion of Biomass to Biofuel by Nanocatalysis. *Biofuel Research Journal*, 1(1), 16-25. doi: 10.18331/BRJ2015.1.1.5
- Albu, S.P., Ghicov, A., Macak, J.M., Hahn, R., y Schmuki, P. (2007). Self-Organized, Free-Standing TiO₂ Nanotube Membrane for Flow-through Photocatalytic Applications. *Nanoletters*, 7(5), 1286-1289. doi: 10.1021/nl070264k
- Anandan, S. y Yoon, M. (2003). Photocatalytic Activities of the Nano-sized TiO₂-supported Y-zeolites. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(1), 5-18. doi: 10.1016/S1389-5567(03)00002-9
- Bustos-Ramírez, K., Barrera-Díaz, C.E., De Icaza-Herrera, M., Martínez-Hernández, A.L., y Velasco-Santos, C. (2015a). Photocatalytic Activity in Phenol Removal of Water from Graphite and Graphene Oxides : Effect of Degassing and Chemical Oxidation in the Synthesis Process. *Journal of Chemistry*, 2015, 1-10. doi: 10.1155/2015/254631
- Bustos-Ramírez, K., Barrera-Díaz, C.E., De Icaza-Herrera, M., Martínez-Hernández, A.L., Natividad-Rangel, R. y Velasco-Santos, C. (2015b). 4-chlorophenol removal from water using graphite and graphene oxides as photocatalysts. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 13: 33. doi: 10.1186/s40201-015-0184-0
- Cong, Y., Zhang, J., Chen, F. y Anpo, M. (2007). Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(19), 6976-6982. doi: 10.1021/jp0685030
- Coppage, R. y Knecht M.R. (2014). Bio-Inspired Nanocatalysis. En M.R. Knecht y T.R. Walsh (eds.), *Bio-Inspired Nanotechnology. From Surface Analysis to Applications* (pp. 173-219). New York, NY: Springer.
- Chen, J. y Poon, C.S. (2009). Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Modified Concrete Materials — Influence of Utilizing Recycled Glass Culletts as Aggregates. *Journal of Environmental Management*, 90(11), 3436-3442. doi: 10.1016/j.jenvman.2009.05.029
- Doerffler, W., y Hauffe, K. (1964). Heterogeneous Photocatalysis II. The Mechanism of the Carbon Monoxide Oxidation at Dark and Illuminated Zinc Oxide Surfaces. *Journal of Catalysis*, 3(2),

171-178. doi: 10.1016/0021-9517(64)90124-1

Fujishima, A. y Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38. doi: 10.1038/238037a0

Hernández-Alonso, M.D., Fresno, F., Suárez, S. y Coronado, J.M. (2009). Development of Alternative Photocatalysts to TiO₂: Challenges and Opportunities. *Energy & Environmental Science*, 2(12), 1231-1257. doi: 10.1039/B907933E

Hu, H., Xin, J.H., Hu, H., Wang, X., Miao, D. y Liu, Y. (2015). Synthesis and Stabilization of Metal Nanocatalysts for Reduction Reactions – A Review. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(21), 11157-11182. doi: 10.1039/C5TA00753D

Hund-Rinke, K., y Simon, M. (2006). Ecotoxic Effect of Photocatalytic Active Nanoparticles (TiO₂) on Algae and Daphnids. *Environmental Science and Pollution Research International*. 13(4), 225-232.

Krissanasaeerane, M., Wongkasemjit, S., Cheetham, A.K. y Eder, D. (2010). Complex Carbon Nanotube-inorganic Hybrid Materials as Next-generation Photocatalysts. *Chemical Physics Letters*, 496(1-3), 133-138. doi: 10.1016/j.cplett.2010.07.043

Lee, S.H. (2004). *Photocatalytic Nanocomposites Based on TiO₂ and Carbon Nanotubes* (tesis doctoral). University of Florida, Gainesville, FL.

Maeda, K. y Domen, K. (2010). Solid Solution of GaN and ZnO as a Stable Photocatalyst for Overall Water Splitting under Visible Light. *Chemistry of Materials*, 22(3), 612-623. doi: 10.1021/cm901917a

Olveira, S., Forster, S.P. y Seeger, S. (2014). Nanocatalysis: Academic Discipline and Industrial Realities. *Journal of Nanotechnology*, 2014, 1-19. doi: 10.1155/2014/324089

Pérez-Ramírez, E.E., Rosa-Álvarez, G. de la, Salas, P., Velasco-Santos, C. y Martínez-Hernández, A.L. (2015). Comparison as Effective Photocatalyst or Adsorbent of Carbon Materials of One, Two, and Three Dimensions for the Removal of Reactive Red 2 in Water. *Environmental Engineering Science*, 32(10), 872-880. doi: 10.1089/ees.2015.0083

Smith, Y.R., Kar, A. y Subramanian, V. (2009). Investigation of Physicochemical Parameters that Influence Photocatalytic Degradation of Methyl Orange over TiO₂ Nanotubes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(23), 10268-10276. doi: 10.1021/ie801851p

- Wang, Y., Shi, R., Lin, J. y Zhu, Y. (2010). Significant Photocatalytic Enhancement in Methylene Blue Degradation of TiO₂ Photocatalysts via Graphene-like Carbon *in situ* Hybridization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1-2), 179-183. doi: 10.1016/j.apcatb.2010.07.028
- Yeh, T.-B., Syu, J.-M., Cheng, C., Chang, T.-H. y Teng, H. (2010). Graphite Oxide as a Photocatalyst for Hydrogen Production from Water, *Advanced Functional Materials*, 20(14), 2255-2262. doi: 10.1002/adfm.201000274
- Yi, H., Peng, T., Ke, D., Ke, D., Zan, L. y Yan, C. (2008). Photocatalytic H₂ Production from Methanol Aqueous Solution over Titania Nanoparticles with Mesostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(2), 672-678. doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.10.034
- Zhou, X., Gan, Y., Du, J., Tian, D., Zhang, R., Yang, C... Dai, Z. (2013). A Review of Hollow Pt-based Nanocatalysts Applied in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 232, 310-322. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.062