

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS
ESCUELA DE CURSOS BÁSICOS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS



**EVALUACION DE LA DEGRADACION FOTOCATALITICA
DEL *p*-NITROFENOL SOBRE LA SUPERFICIE MODIFICADA
DEL TiO₂ CON BENZALDEHIDO DISUSTITUIDOS**

(Modalidad: Investigación)

RIVAS RUIZ CARLOS FRANCISCO
C.I: 13.941.126

TRABAJO PRESENTADO COMO REQUISITO PARA ASCENDER A LA
CATEGORÍA DE PROFESOR AGREGADO

MATURÍN, 2011



**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE MONAGAS
ESCUELA DE CURSOS BÁSICOS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS**

RESOLUCIÓN

De acuerdo al artículo 41 del Reglamento de Trabajos de Grado: “Los Trabajos de Grado son exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente y sólo podrán ser utilizados a otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien le participará al Consejo Universitario”.

DEDICATORIA

A mi Esposa y Amor Domaury's por su apoyo en mi pasado, presente y futuro.

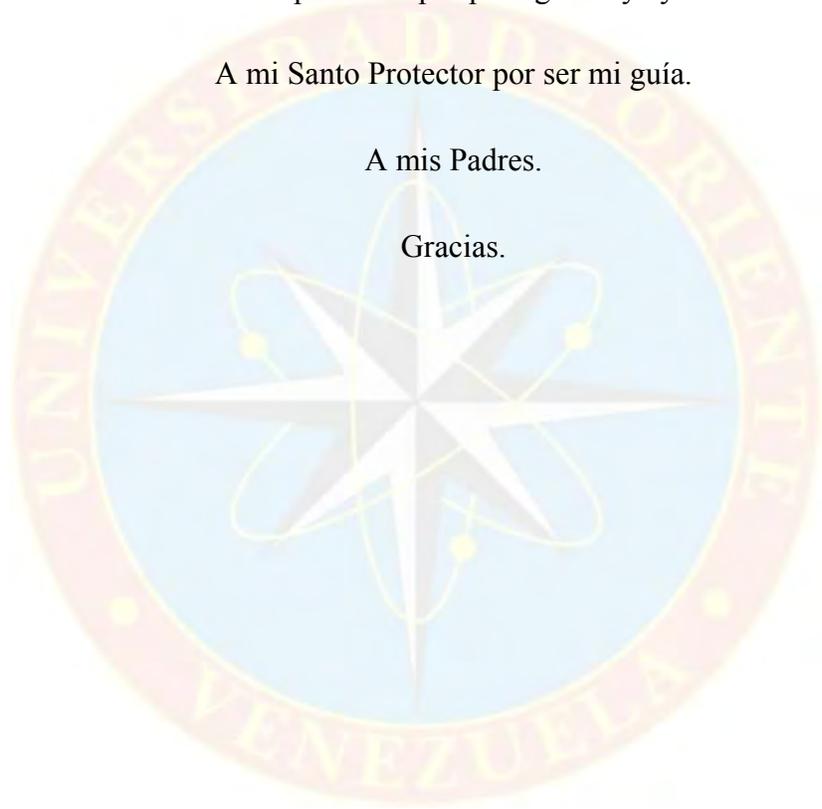
A mis hijos Carlitos y Santiaguito por sus sonrisas y ocurrencias.

A Dios Todopoderoso por protegerme y ayudarme.

A mi Santo Protector por ser mi guía.

A mis Padres.

Gracias.



AGRADECIMIENTOS

A Dios por ayudarme, cuidarme y mostrarme una luz en los caminos de la vida.

A mi Santo protector.

A mi chinita Domaury por ser mi pilar en todos los proyectos de vida en los que me he embarcado. Te Amo.

A mis hijos bellos por darme siempre amor incondicional. Los Amo.

A mis Padres, Cruz y Rosa por su constante apoyo y consejos. Son ejemplos.

A mis suegros, Sr. Domingo y Sra. Carmen por su constante ayuda en la consolidación de mi hogar. Muchísimas gracias.

A mis hermanas Karla, Karlina y María por estar pendiente de mi núcleo.

A mis cuñadas Tere, Anita y Rosita por apoyarnos en esta etapa de la vida que estamos transitando.

A mis compadres Franklin y Edgar por estar pendiente siempre de mi familia.

A Franklin-Bebe y Nikolita por transmitir alegrías.

A mi amigo Keily y Shelby por su ayuda y consejos académico.

A mis amigos del laboratorio de química ambiental de la Universidad Simón Bolívar (USB).

Al Prof. Oswaldo Núñez por su acertividad y sugerencias en esta investigación.

Al Dr. Francisco Longoria y a Lucy Gonzalez por su apoyo invaluable para la culminación de esta fase académica. Muchas gracias por su disposición a ayudarme.

A mis amigos verdaderos de la UDO-Monagas. Ellos saben quienes son.

INDICE

RESOLUCIÓN	II
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS	IV
INDICE	V
LISTA DE TABLAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
RESUMEN	IX
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	18
METODOLOGÍA	18
Materiales.....	18
Modificación de la Superficie.....	18
Experimentos de Degradación Fotocatalítica.....	19
Degradación Fotocatalítica de 1 <i>p</i> -nitrofenol (P NF) a D iferentes Concentraciones Iniciales.....	19
CARACTERIZACIÓN	20
Espectroscopia UV-Visible por Reflectancia Difusa.....	20
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
CUANTIFICACION D E L OS AL DEHIDOS POR E SPECTROSCOPIA UV - VISIBLE	21
ADSORCIÓN DE LOS ALDEHÍDOS SOBRE LA SUPERFICIE DE TIO₂	23
Isotermas de Adsorción- <i>Modelo Langmuir</i>	24
Linealizaciones del Modelo de Langmuir.....	26
DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL 4-NITROFENOL	32
Degradación Fotocatalítica del <i>p</i> -Nitrofenol a pH 10.....	34
Degradación Fotocatalítica del <i>P</i> -Nitrofenol A pH 7.....	37
Degradación Fotocatalítica del <i>p</i> -Nitrofenol a pH 3.....	39
CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS TIO₂-BENZALDEHIDO	47
ESPECTROSCOPIA UV/VISIBLE POR REFLECTANCIA DIFUSA	47
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	50
CONCLUSIONES	50
RECOMENDACIONES	52
BIBLIOGRAFÍAS	53

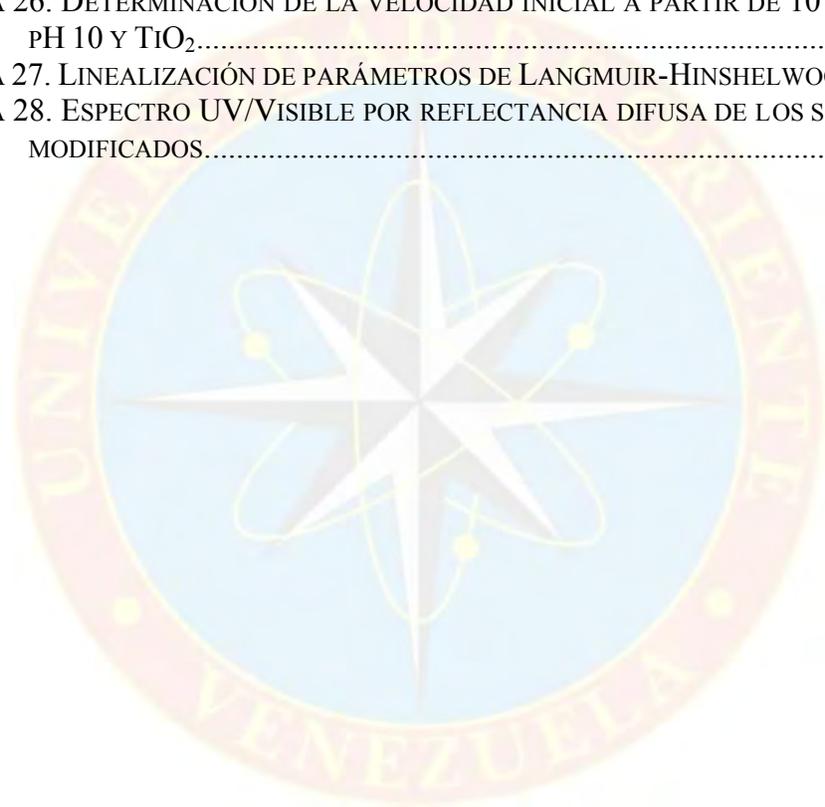
LISTA DE TABLAS

	Pag.
TABLA 1. MODELO DE LA ISOTERMA DE LANGMUIR Y SUS FORMAS LINEALES.....	9
TABLA 2. DATOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN	22
TABLA 3. PARÁMETROS DE LANGMUIR.....	28
TABLA 4. PARÁMETROS DE FREUNDLICH.....	31
TABLA 5. DATOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DEL <i>P</i> - NITROFENOL.....	33
TABLA 6. DATOS DEL AJUSTE A PRIMER ORDEN DEL <i>P</i> -NITROFENOL A PH 10	36
TABLA 7. DATOS DEL AJUSTE A PRIMER ORDEN DEL <i>P</i> -NITROFENOL A PH 7	38
TABLA 8. DATOS DEL AJUSTE A PRIMER ORDEN DEL <i>P</i> -NITROFENOL A PH 3	40
TABLA 9. CONSTANTES DE VELOCIDAD (K_{OBS}) PARA LA FOTOGRAFIACIÓN DE L <i>P</i> - NITROFENOL EN FUNCIÓN DEL PH Y DEL SISTEMA TiO_2	41
TABLA 10. VELOCIDADES INICIALES (R_0) PARA CADA SISTEMA TiO_2	44
TABLA 11. PARÁMETROS CINÉTICOS DEL MODELO LANGMUIR-HINSHLWOOD DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL <i>P</i> -NITROFENOL.....	46
TABLA 12. ENERGÍA DE LA BANDA PROHIBIDA (E_{GAP}) PARA LOS SISTEMAS TiO_2	48

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
FIGURA 1. ESQUEMA DEL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS.....	2
FIGURA 2. PROCESO DE RECOMBINACIÓN DE LOS PARES ELECTRÓN-HUECO.....	4
FIGURA 3. ESQUEMA DE (A) ADSORCIÓN DE MONOCAPA (B) ADSORCIÓN DE MULTICAPAS.	5
FIGURA 4. TIPOS DE ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE BRUNAUER.....	7
FIGURA 5. PASOS DEL PROCESO DE EXCITACIÓN DE UNA MOLÉCULA DE COLORANTE. .	12
FIGURA 6. ESTRUCTURA DEL P-NITROFENOL.....	16
FIGURA 7. ESTRUCTURA DE L (A) 3,4-DIHIPOXIBENZALDEHIDO (DHBA); (B) 3-HIDROXI-4-METOXIBENZALDEHIDO (HMBA) Y (C) 3,4-DIMETOXIBENZALDEHIDO (DMBA).....	21
FIGURA 8. CURVA DE CALIBRACIÓN DE LOS ALDEHÍDOS A PH 3.....	22
FIGURA 9. ANCLAJE A CETÁLICOS OBRE LAS UPERFICIE DEL TiO ₂ DE: (A) 3,4-DIHIPOXIBENZALDEHIDO; (B) 3-HIDROXI-4-METOXIBENZALDEHIDO Y (C) 3,4-DIMETOXIBENZALDEHIDO.....	23
FIGURA 10. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DEL 3,4-DIHIPOXIBENZALDEHIDO A PH 3. MODELO LANGMUIR.....	25
FIGURA 11. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DEL 3-HIDROXI-4-METOXIBENZALDEHÍDO A PH 3. MODELO LANGMUIR.....	25
FIGURA 12. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DEL 3,4-DIMETOXIBENZALDEHÍDO (DMBA), A PH 3. MODELO LANGMUIR.....	26
FIGURA 13. LINEALIZACIÓN DE LOS DATOS DE ADSORCIÓN DEL 3,4-HIDROXIBENZALDEHÍDO (DHBA). LANGMUIR TIPO 1.....	27
FIGURA 14. LINEALIZACIÓN DE LOS DATOS DE ADSORCIÓN DEL 3-HIDROXI-4-METOXIBENZALDEHÍDO (HMBA). LANGMUIR TIPO 2.....	27
FIGURA 15. LINEALIZACIÓN DE LOS DATOS DE ADSORCIÓN DEL 3,4-DIMETOXIBENZALDEHÍDO (DMBA). LANGMUIR TIPO 2.....	28
FIGURA 16. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DEL 3,4-DIHIPOXIBENZALDEHÍDO (DHBA). MODELO DE FREUNDLICH.....	30
FIGURA 17. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DEL 3-HIDROXI-4-METOXIBENZALDEHÍDO (HMBA). MODELO DE FREUNDLICH.....	30
FIGURA 18. ISOTERMA DE ADSORCIÓN DEL 3,4-DIMETOXIBENZALDEHÍDO (DMBA). MODELO DE FREUNDLICH.....	31
FIGURA 19. CURVAS DE CALIBRACIÓN DEL P-NITROFENOL A DIFERENTES PH.....	33
FIGURA 20. VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE P-NITROFENOL A PH 10 EMPLEANDO 100 MG DE TiO ₂ , TiO ₂ -DHBA, TiO ₂ -HMBA Y TiO ₂ -DMBA. INTENSIDAD DE RADIACIÓN PROMEDIO 18,35 MW/CM ²	34
FIGURA 21. AJUSTE DE LOS DATOS A CINÉTICA DE PRIMER ORDEN P-NITROFENOL A PH 10 USANDO TiO ₂ , TiO ₂ -DHBA, TiO ₂ -HMBA Y TiO ₂ -DMBA.....	36

FIGURA 22. VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE P-NITROFENOL A PH 7 EMPLEANDO 100 MG DE TiO ₂ , TiO ₂ -DHBA, TiO ₂ -HMBA Y TiO ₂ -DMBA. INTENSIDAD DE RADIACIÓN PROMEDIO 17,51 mW/cm ²	37
FIGURA 23. AJUSTE DE LOS DATOS A CINÉTICA DE PRIMER ORDEN P-NITROFENOL A PH 7 USANDO TiO ₂ , TiO ₂ -DHBA, TiO ₂ -HMBA Y TiO ₂ -DMBA.....	38
FIGURA 24. AJUSTE DE LOS DATOS A CINÉTICA DE PRIMER ORDEN P-NITROFENOL A PH 3 USANDO TiO ₂ , TiO ₂ -DHBA, TiO ₂ -HMBA Y TiO ₂ -DMBA.....	39
FIGURA 25. AJUSTE DE LOS DATOS A CINÉTICA DE PRIMER ORDEN P-NITROFENOL A PH 3 USANDO TiO ₂ , TiO ₂ -DHBA, TiO ₂ -HMBA Y TiO ₂ -DMBA.....	39
FIGURA 26. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD INICIAL A PARTIR DE 10 PPM DE PNFA PH 10 Y TiO ₂	43
FIGURA 27. LINEALIZACIÓN DE PARÁMETROS DE LANGMUIR-HINSHELWOOD.	45
FIGURA 28. ESPECTRO UV/VISIBLE POR REFLECTANCIA DIFUSA DE LOS SISTEMA TiO ₂ -MODIFICADOS.....	48



RESUMEN

La superficie de TiO_2 fue modificada al colocarla en contacto con soluciones saturadas de benzaldehídos sustituidos. Se utilizaron el 3,4-dihidroxibenzaldehído (DHBA), el 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (HMBA) y el 3,4-dimetoxibenzaldehído (DMBA). La adsorción de los aldehídos DHBA, HMBA y DMBA sobre el TiO_2 se ajustó a los modelos de adsorción propuestos por Langmuir y Freundlich. De estos modelos de adsorción el que mejor se ajusta es el de Langmuir. Luego de la modificación, los nuevos catalizadores fueron probados en la degradación de *p*-nitrofenol (PNF). La fotodegradación del PNF en presencia del sistema TiO_2 y TiO_2 -modificado se vieron favorecidas a pH básico (pH 10); el porcentaje de conversión, del TiO_2 -sin modificar fue mayor que en los sistemas modificados. Se obtuvo un 87,92 % de conversión para el TiO_2 -sin modificar en comparación con un 84,43% para TiO_2 -DHBA, un 76,21% para el TiO_2 -HMBA y un 70,61% para el TiO_2 -DMBA. Los valores obtenidos de las constantes de velocidad, indica que las constantes cinéticas de los sistemas TiO_2 -modificados se incrementan a medida que aumentamos el pH. En medio alcalino el catalizador TiO_2 -DHBA obtuvo un porcentaje de degradación de *p*-nitrofenol comparable al TiO_2 . Este resultado sugiere que la posible adsorción vía acetal de los aldehídos. Para soluciones neutra y ácida, resultó que el TiO_2 sin modificar presentó los más altos valores de las constantes de velocidad observadas (K_{obs}). A estos pH (ácido y neutro) la tendencia de los sistemas modificados siguieron el siguiente orden de magnitud para sus K_{obs} : TiO_2 -DHBA > TiO_2 -HMBA > TiO_2 -DMBA. La degradación fotocatalítica del PNF sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para los sistemas TiO_2 evaluados a pH básico. Se determinó que los catalizadores modificados mostraron tener mayores valores que el TiO_2 sin modificar cuando se comparan en función de k . Por ejemplo: TiO_2 ($k = 0,5288 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$), TiO_2 -DHBA ($k = 1,5337 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$) y TiO_2 -HMBA ($k = 1,4993 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$). Sin embargo cuando se compara en función de $k \cdot K_{L-H}$ (min^{-1}) se observó que el TiO_2 -sin modificar presentó la constante más alta ($0,0138 \text{ min}^{-1}$), seguido de la TiO_2 -DHBA ($0,0133 \text{ min}^{-1}$); a medida que se va reemplazando en el benzaldehídos los grupos hidroxilo por metoxi, el producto $k \cdot K_{L-H}$ va disminuyendo su magnitud. Utilizando la espectroscopia UV/Visible por reflectancia difusa se encontró un desplazamiento ipsocrómico de los sistemas modificados con benzaldehídos disustituidos con respecto al TiO_2 solo (anatasa)

INTRODUCCIÓN

Los compuestos nitroaromáticos se han convertido en un problema ambiental debido a que son ampliamente usados como herbicidas, explosivos, solventes y químicos industriales.¹ El amplio uso de estos compuestos ha llevado a la contaminación de suelos, ríos y lagunas. Los compuestos nitroaromáticos exhiben alta toxicidad y/o efectos mutagénicos para muchos organismos vivos afectando directamente algunos de sus metabolitos catabólicos. Los nitrofenoles están en la lista de la USEPA (United States Environmental Protection Agency) clasificados como Contaminantes prioritarios.²

Los procesos de oxidación avanzada (PAO) surgen como una alternativa prometedora, constituyendo uno de los recursos tecnológicos para el tratamiento de efluentes contaminados. Los PAO son procesos en el cual se generan radicales hidroxilo por medios fotoquímicos o por otras fuentes de energía. Esta especie posee un potencial de oxidación muy elevado ($E^{\circ} = 2,8 \text{ v}$) por lo que se consideran que pueden reaccionar con todos los compuestos orgánicos. Muchos de estos procesos combinan oxidantes con la radiación UV-visible lo que acelera significativamente la degradación de los contaminantes. Entre estos procesos se puede mencionar el UV/Fenton, Ozono/UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ y TiO_2/UV .³

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se fundamenta en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV), por un sólido o semiconductor de banda ancha. Un semiconductor, es un material que posee una banda de valencia (bv) y una banda de conducción (bc). Estas bandas están separadas por un brinco energético denominado energía prohibida o energía gap (E_g). Cuando un semiconductor absorbe un fotón de energía igual o mayor a la energía gap es posible excitar al semiconductor ($\lambda < 380 \text{ nm}$ para el caso de la forma anatasa del TiO_2). Otra forma de excitar al semiconductor es mediante la excitación inicial de moléculas

adsorbidas en la superficie del semiconductor, las cuales son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.⁴

Independientemente de la forma de excitar al semiconductor, las reacciones de remoción de los contaminantes se darán en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, sin que el catalizador sufra cambios químicos.⁵

En la figura 1 se puede visualizar los procesos químicos que ocurren en la partícula de un semiconductor cuando es excitada con luz suficientemente energética.⁶

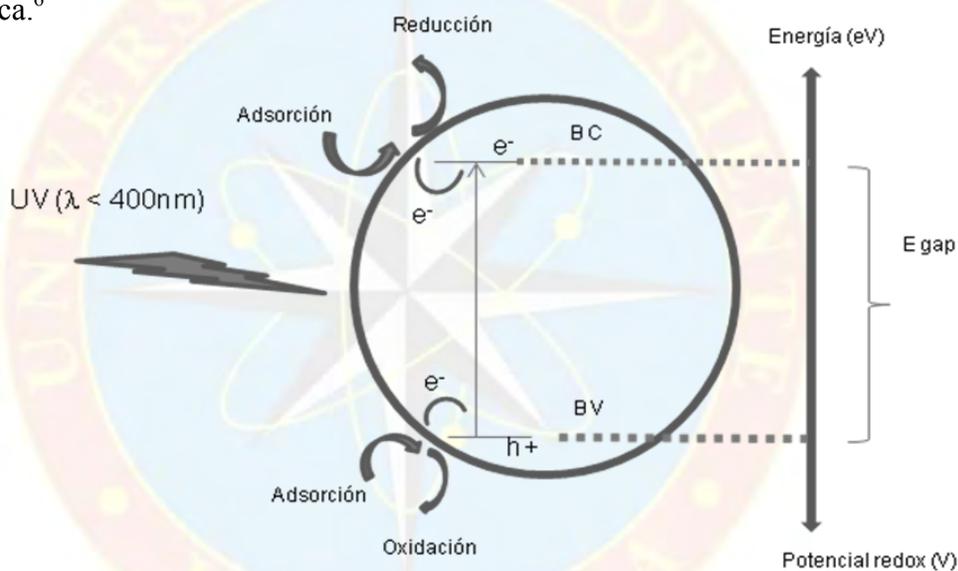


Figura 1. Esquema del proceso de fotocatalisis.

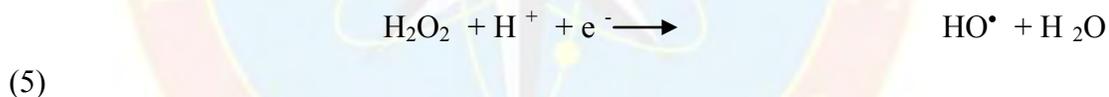
Bajo estas condiciones se generan pares electrón–hueco en el semiconductor, cuyo tiempo de vida media está en el orden de los nanosegundos. En este lapso de tiempo, estas partículas cargadas eléctricamente migran a la superficie del semiconductor y reaccionan con las especies adsorbidas.⁴ Particularmente, los huecos (h^+) generados reaccionan con el agua o los iones OH^- adsorbidos, generando radicales OH^\bullet y/o otros radicales, según las reacciones (1) y (2):



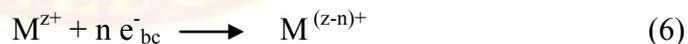
En aplicaciones ambientales los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aerobios, por lo que los electrones (e^-) son removidos de la superficie del catalizador mediante la reducción de oxígeno adsorbido O_2 al anión radical superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$ de acuerdo a la reacción (3):



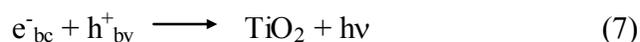
Como existe H^+ en el medio, el radical $\text{O}_2^{\cdot-}$ se protona para formar su ácido conjugado HO_2^{\bullet} . Por último se genera el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que es un oxidante muy fuerte y puede generar los radicales OH^{\bullet} ,¹⁹ según las reacciones (4) y (5).



Si el medio acuoso contiene iones metálicos, los electrones pueden reducirlos a un estado de oxidación más bajo, tal como se muestra en la reacción (6):⁷



Simultáneamente a este proceso los pares de e^-/h^+ que no alcanzan a separarse y a reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie del catalizador, se recombinan. Como resultado neto se obtiene que la energía se disipa (ecuación 7).



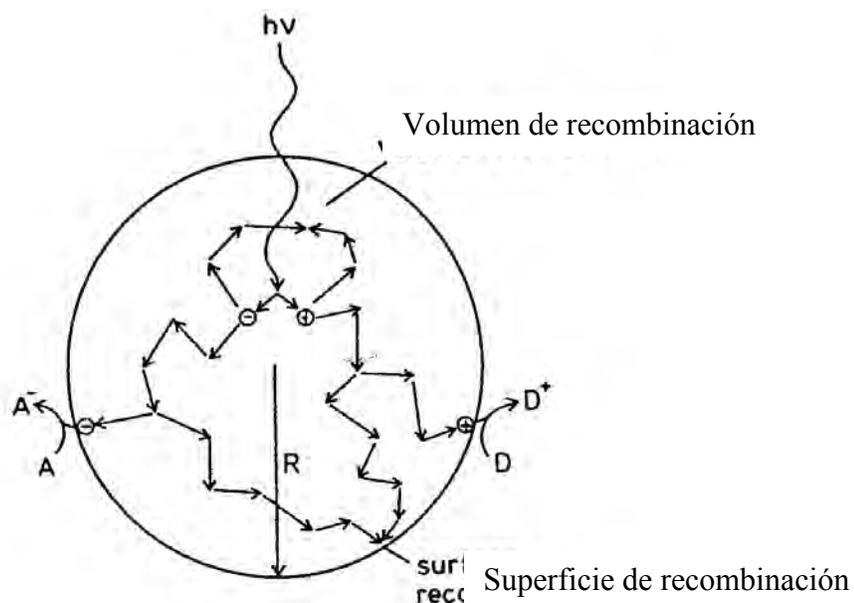


Figura 2. Proceso de recombinación de los pares electrón-hueco.

En la figura 2 se puede observar el proceso de recombinación. Se debe evitar este proceso porque disminuye el número de electrones y huecos que pueden llegar a reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie del catalizador, lo que limitaría las reacciones redox y como consecuencia disminuirá la eficiencia del proceso fotocatalítico.⁸

En los procesos de fotocatalisis heterogénea, las reacciones y por ende las transformaciones moleculares, se llevan a cabo en la superficie del catalizador. Por ejemplo, el TiO_2 participa directamente en las reacciones fotoquímicas al absorber un fotón y transferir la carga a una molécula adsorbida. Muchos autores indican que la adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie del TiO_2 constituye un requisito clave para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico.^{9,10} Sin embargo, otros autores sugieren que es posible que las reacciones no se lleven a cabo en la superficie sino en la solución vía radicales hidroxilos, donde los compuestos

orgánicos no se encuentran adsorbidos.⁹

El desarrollo de semiconductores con mejores propiedades fotocatalíticas, requiere de la adsorción de moléculas orgánicas en la superficie del TiO₂. Por lo cual es importante comprender los procesos de adsorción asociados al TiO₂.

El término de adsorción (Kayser, 1881) se puede definir como un proceso donde las moléculas en fase gaseosa o acuosa son acumuladas sobre una superficie. La sustancia que se concentra en la superficie se llama *adsorbato* y el material sobre el cual se acumula se llama *adsorbente*. Los gases se pueden adsorber en la superficie de un sólido formando una capa (monocapa) de partículas gaseosas, las cuales están en contacto directo con la superficie sólida. También es posible que varias capas del gas se coloquen una encima de la otra (multicapas).^{10,11} La Figura 3 muestra la adsorción de monocapa y la adsorción de multicapas.

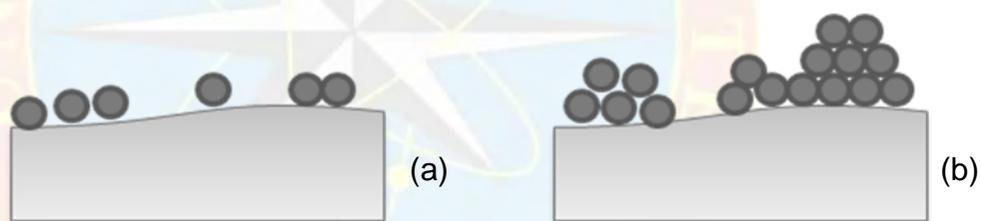


Figura 3. Esquema de (a) adsorción de monocapa (b) adsorción de multicapas.

La adsorción de multicapas se puede interpretar como un proceso de condensación, donde las moléculas de adsorbato sienten fuerzas atractivas provocando la condensación del gas. Por el contrario la adsorción de monocapa se refiere a interacciones directas entre el adsorbato y el adsorbente.¹² Así, dependiendo del tipo de unión que se forme entre el adsorbato y el adsorbente, es posible describir la adsorción como un proceso físico o químico.

La adsorción física o fisisorción se produce cuando el adsorbato se adhiere a la superficie por fuerzas del tipo Van der Waals. Este tipo de adsorción se caracteriza por la unión entre el adsorbato y la superficie por fuerzas de atracción, donde los

electrones no son compartidos entre el adsorbato y el adsorbente, por lo que es posible formar multicapas del adsorbato en la superficie del adsorbente.

Por el contrario en la adsorción química o quimisorción los electrones son compartidos entre el adsorbato y el adsorbente, debido a la formación de un enlace químico, donde los materiales quimisorbidos se restringen a la formación de una monocapa.¹¹

En los procesos de adsorción la cantidad de adsorbato que se acumula sobre el adsorbente se puede describir mediante isothermas de adsorción, las cuales relacionan la cantidad de líquido (o gas) adsorbido en función de la concentración del líquido (o presión del gas) a temperatura constante.

Brunauer (1945) clasificó los diferentes tipos de comportamientos que pueden ocurrir durante el proceso de adsorción a través de cinco isothermas de adsorción (Figura 4). La isoterma correspondiente al Tipo I muestra como aumenta la cantidad de moléculas adsorbidas a medida que aumenta la presión hasta llegar a un límite máximo donde se mantiene constante. En este tipo de isoterma el adsorbato se quimisorbe en el adsorbente formando una monocapa.¹² La isoterma Tipo I es conocida como *Isotherma de Langmuir*.

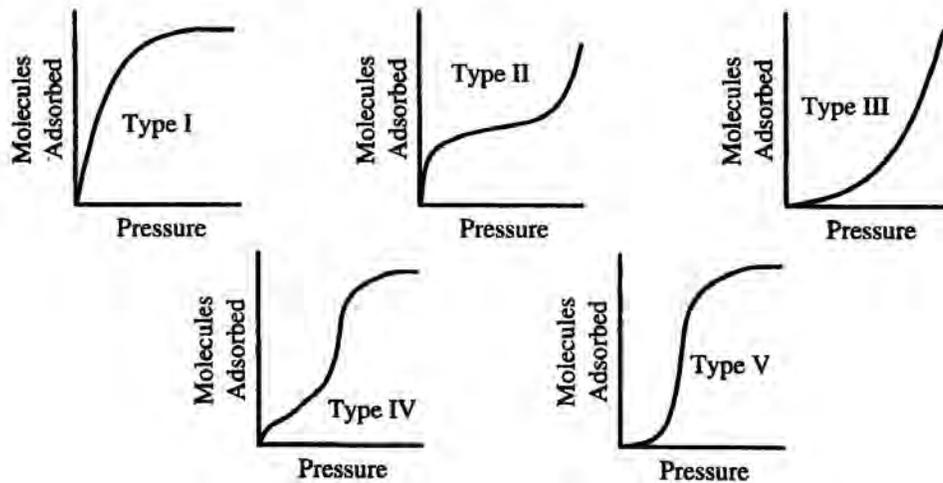


Figura 4. Tipos de isoterma de adsorción de Brunauer.

Las isothermas Tipo II son típicas de los sistemas en los que se forman multicapas de moléculas de adsorbato fisisorbidas sobre la superficie del adsorbente. Se conocen como las *Isotermas de BET* (Brunauer, Emmett y Teller) y son características de sólidos no porosos.

En la isoterma Tipo III hay inicialmente una pobre adsorción y luego aumenta rápidamente, este comportamiento sugiere la formación de multicapas. Las isothermas Tipo IV y la Tipo V describen la formación de multicapas en sistemas con superficies porosas.10-13

En la bibliografía existen una gran cantidad de modelos matemáticos propuestos para describir los procesos de adsorción. El modelo propuesto por Langmuir, es el que mejor explica la formación de monocapas en el proceso de adsorción. Este modelo se fundamenta en que la superficie se considera homogénea y tiene un número específico en donde se puede adsorber una molécula. El calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento. Todos los sitios son equivalente y la energía de las moléculas adsorbidas es independiente de la presencia

de otras moléculas, por lo que el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento.12,14

La ecuación de Langmuir fue desarrollada al plantear el equilibrio de adsorción:



donde A es una molécula de gas (adsorbato) que reacciona con un sitio activo, S (adsorbente) para producir el complejo adsorbente-adsorbato A-S.

Los procesos de adsorción y desorción están caracterizados por el valor de las constantes de rapidez k_a y k_d , respectivamente. El grado de recubrimiento θ siempre está entre 0 y 1 por lo que se asume que la velocidad de adsorción $(d\theta/dt)_a$ de una solución viene dada por la siguiente ecuación, donde C es la concentración de l adsorbato en solución:

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_a = k_a C(1 - \theta) \quad (9)$$

La velocidad de la desorción $(d\theta/dt)_d$ debe ser proporcional al grado de recubrimiento:

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_d = k_d \theta \quad (10)$$

En el equilibrio la velocidad de ambos procesos se iguala $(d\theta/dt)_a = (d\theta/dt)_d$, dando lugar a la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (11)$$

donde la constante de equilibrio K_L es igual a k_a/k_d y C es la concentración en el equilibrio de adsorción.¹¹

Para sitios de adsorción equivalentes, tanto la energía de adsorción como K_L son independientes del grado de recubrimiento, por lo que se puede definir θ como $\theta = X/X_m$, donde X representa el número total de moléculas adsorbidas y X_m representa el número de moléculas de adsorbato que forman una monocapa, es decir el número de moléculas que son quimisorbidas en la superficie.¹¹

Al graficar X en función de C se obtiene una curva ascendente que tiende a la saturación, lo que indica la capacidad de la monocapa, X_m .¹⁵ La ecuación (11) predecirá que la adsorción de las moléculas del adsorbato disueltas en el líquido en la superficie del sólido se ajustará a una isoterma de adsorción de Tipo I.

- La adsorción de compuestos orgánicos puede ser estudiada mediante cinco diferentes expresiones de la isoterma de Langmuir (tabla 1).

Tabla 1. Modelo de la Isoterma de Langmuir y sus formas lineales

Modelo	Ecuación	Forma Lineal	Gráfico
Langmuir-1	$\frac{X}{X_m} = \frac{K_L C}{1 + K_L C}$	$\frac{1}{X} = \frac{1}{K_L X_m} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{X_m}$	$\frac{1}{X}$ vs $\frac{1}{C}$
Langmuir-2		$\frac{C}{X} = \frac{1}{X_m} \cdot C + \frac{1}{X_m K_L}$	$\frac{C}{X}$ vs C
Langmuir-3		$X = -\frac{1}{K_L} \cdot \frac{X}{C} + X_m$	X vs $\frac{X}{C}$
Langmuir-4		$\frac{X}{C} = -K_L X + K_L X_m$	$\frac{X}{C}$ vs X
Langmuir-5		$\frac{1}{C} = K_L X_m \frac{1}{X} - K_L$	$\frac{1}{C}$ vs $\frac{1}{X}$

- La ventaja del modelo de Langmuir es que considera que la adsorción se limita a la formación de una monocapa (superficie homogénea) y que el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento.¹⁴
- Debido a que la mayoría de las superficies son heterogéneas, existen múltiples sitios disponibles para la adsorción (el calor de adsorción varía entre un sitio y otro).¹⁷ Uno de los modelos que describe adecuadamente la adsorción para superficies heterogéneas es la Isoterma de Freundlich, la cual se expresa según la ecuación (12):

$$q = K_f * C^{(1/n)} \quad (12)$$

donde q es la cantidad adsorbida por unidad en peso de adsorbente, K_f es una constante indicativa de la capacidad de adsorción del adsorbente y n es una constante indicativa de la intensidad (energía) de adsorción, la cual está restringida a valores mayores que la unidad. En general los valores de n en el rango 2-10 representa una buena intensidad de adsorción, entre 1-2 la intensidad es moderada y valores menores a 1 son característicos de una adsorción pobre.¹⁸ La ecuación 11 indica que a medida que aumenta la concentración del adsorbato, incrementa la cantidad del adsorbato en el adsorbente.¹⁶

La isoterma de Freundlich se cumple a valores bajos de θ (alejado de la saturación del sistema). A diferencia de la isoterma de Langmuir, en esta región de baja adsorción, no es posible obtener la capacidad de la monocapa, X_m , en lugar de calcular θ es posible calcular el parámetro q . A pesar que la ecuación de Freundlich no puede relacionarse con los mecanismos de adsorción, se puede modelar el equilibrio de adsorción bajo su forma logarítmica:

$$\log(q) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \quad (13)$$

Según la ecuación (13) la representación gráfica del $\log q$ versus $\log C$ generara una línea recta cuyo intercepto es igual al $\log K_f$ y cuya pendiente es $1/n$.¹¹

Tanto el modelo de Langmuir como el modelo de Freundlich pueden ajustarse a una gran variedad de compuestos orgánicos en fase acuosa. Con estos modelos se puede cuantificar la cantidad de compuesto que se acumula en la superficie de un sólido. En los procesos de fotocatalisis se puede cuantificar la cantidad de material que se adhiere al el TiO_2 .

La eficiencia del proceso fotocatalítico empleando TiO_2 como catalizador y luz UV está gobernada por una serie de factores que pueden ser determinantes en el tratamiento de efluentes contaminados. Es necesario conocer los diferentes factores que influyen en la actividad fotocatalítica de los semiconductores como por ejemplo la estabilidad del semiconductor frente a la iluminación, la selectividad hacia los productos y la respuesta espectral. El aspecto más crítico es la probabilidad de recombinación electrón-hueco, que compete con la separación de las cargas generadas. Otro aspecto importante, es la baja eficiencia especialmente con luz visible.

La adsorción química o física de moléculas orgánicas en la superficie del TiO_2 puede incrementar la eficiencia en el proceso de excitación. La sensibilización o proceso de fotosensibilización permite expandir el rango de longitudes de onda en la cual se produce la excitación del fotocatalizador a través de la excitación de un sensibilizador (colorantes) seguido por la transferencia electrónica al semiconductor.¹⁹

En este tipo de procesos, los sensibilizadores son anclados a la superficie del TiO_2 por diferentes vías, entre las que se puede destacar: a) enlace covalente, b) asociación de tipo par iónico, c) fisisorción, entre otros.²⁰

El proceso de fotocatalisis adsorbido de moléculas orgánicas con sensibilizadores presenta ventajas sobre el proceso de fotocatalisis directa. Cuando las moléculas se adsorben a la superficie del TiO_2 se reduce su movilidad y por ende altera la cinética de las reacciones. Además permite que aumente el rango de energía de excitación del TiO_2 en la región del visible, lo que permite aprovechar un mayor porcentaje de la energía solar, para remover de manera selectiva y eficiente los colorantes en solución.

El proceso de excitación y de inyección de carga de un sensibilizador se ilustra en la figura 5 donde una molécula de un colorante, al absorbe luz visible, es excitada a un nivel energético más alto. Bajo este estado excitado, la molécula de colorante* puede inyectar electrones a la banda de conducción del TiO_2 , los cuales migran hacia el O_2 adsorbido generando el $\text{O}_2^{\cdot-}$ y seguidamente los radicales OH^{\cdot} .²¹

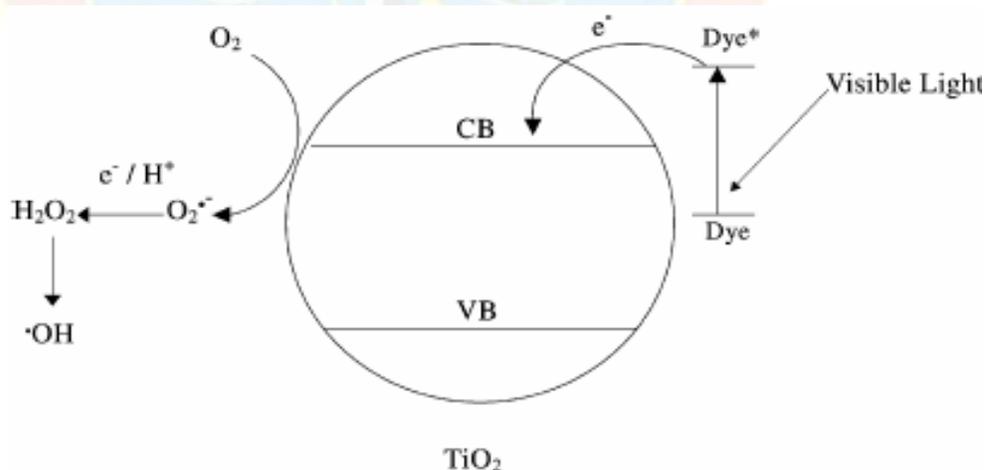


Figura 5. Pasos del proceso de excitación de una molécula de colorante.

Para mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 muchos investigadores se han adsorbido diferentes tipos de moléculas orgánicas, especialmente colorantes, sobre su superficie con el fin de aumentar la respuesta espectral del TiO_2 . Pocos estudios se han realizado con el objeto de mejorar la transferencia de carga del TiO_2 al contaminante en la solución. Es posible optimizar esta transferencia mediante moléculas orgánicas capaces de deslocalizar las cargas desde la superficie del TiO_2 al contaminante en la solución.

En la presente investigación se quiere lograr la formación de acetales sobre la superficie del TiO_2 , para lograr optimizar la eficiencia del proceso fotocatalítico. En general, la adición de un alcohol a un grupo carbonilo de un aldehído orgánico produce un compuesto que presenta uno o dos grupos $-\text{OR}$, los cuales se conocen como hemiacetales y acetales.²² Los hemiacetales son sustancias inestables que no se pueden aislar, en cambio los acetales son compuestos estables y son aislables. Estos últimos se obtienen a partir de los hemiacetales en una reacción catalizada en condiciones ácidas, donde el acetal se puede aislar pasando la solución a un medio alcalino.^{22,23}

Considerando este tipo de reacciones, la adsorción química de benzaldehídos, en su forma acetal, sobre la superficie del TiO_2 puede mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 e incrementar la eficiencia del proceso fotocatalítico en la degradación de contaminantes acuosos. En el presente trabajo de investigación se evaluará la eficiencia de tres sistemas, compuestos por la quimisorción vía acetal de tres benzaldehídos disustituídos sobre la superficie del TiO_2 . Los aldehídos son 3,4-dihidroxibenzaldehído (DHBA), 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (HMBA) y 3,4-dimetoxibenzaldehído (DMBA).

Varios estudios realizados sobre la cinética del proceso de oxidación y reducción fotocatalizado mediante activación de partículas semiconductoras se ajustan al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H).⁴ Mediante este modelo

se puede probar la importancia de la pre-adsorción de los reactivos en un proceso fotocatalítico.

Según el modelo de L-H, para reacciones catalíticas heterogéneas, la velocidad de una reacción superficial unimolecular es proporcional al recubrimiento superficial, el cual puede relacionarse con la concentración en equilibrio del reactivo en fase homogénea a partir de la isoterma de adsorción de Langmuir. El modelo cinético L-H acepta que la isoterma de Langmuir describe adecuadamente la relación entre el recubrimiento superficial (θ) de una especie dada y su concentración (C) en la fase fluida. Es decir, la especie dada se encuentra en un equilibrio adsorción-desorción entre la superficie del catalizador y la fase fluida, lo cual se puede ajustar según la ecuación (14):

$$\theta = \frac{KC}{1 + KC} \quad (14)$$

Así, la velocidad de la degradación fotocatalítica obedecerá una ecuación (15) de la forma:

$$r = \left(\frac{dC}{dt} \right)_o = -k\theta \quad (15)$$

donde k es la constante aparente de velocidad de la reacción que transcurre en el centro activo de la superficie del catalizador, θ es la proporción de la superficie sobre la cual se adsorbe la sustancia de estudio, K_{L-H} es el coeficiente de adsorción y C la concentración de la sustancia.²⁴

A partir de las ecuación 14 y 15 se puede observar que para soluciones diluidas, (concentraciones menores de 10^{-3} M), el termino $K_{L-H}C$ es mucho menor a la unidad por lo que la reacción es de primer orden, mientras que para concentraciones mayores a $5 \cdot 10^{-3}$ M, el termino $K_{L-H}C$ es mucho mayor a la unidad, por lo que la velocidad de reacción es máxima y de orden cero.²⁵ Además, de acuerdo a la ecuación 14, el término (dC/dt) representa la velocidad de reacción del proceso de degradación y empleando el valor inicial de dicha velocidad (r_o) es posible calcular el valor de las constantes (k, K_{L-H}) presentes en la ecuación general (16):

$$r_o = -kK_{L-H} \frac{C_o}{1 + K_{L-H}C_o} \quad (16)$$

Al linealizar los datos de la ecuación anterior, ésta se convierte en:

$$-\left(\frac{1}{r_o}\right) = \left(\frac{1}{k}\right) + \frac{1}{kK_{L-H}C} \quad (17)$$

La linealidad del inverso de la velocidad ($1/r$) en función del inverso de la concentración ($1/C$) prueba la validez del modelo L-H, obteniendo los parámetros de K_{L-H} (de la pendiente) y k (del punto de corte).¹⁹

Entre los contaminantes que presentan mayor toxicidad están los compuestos halogenados, aromáticos policíclicos y aromáticos nitrogenados. Entre los compuestos nitrogenados se encuentra el *p*-nitrofenol (Figura 6), el cual es empleado como intermediario en la síntesis de muchos de pesticidas organofosforados y medicamentos.²⁶ Específicamente es un intermediario en la síntesis de azo compuestos, insecticidas (paratión, metilparatión), herbicidas (nitrofen y el bifenoxy) y en la síntesis del analgésico 4-acetaminofenol (paracetamol).²⁷

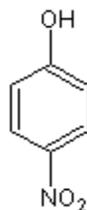


Figura 6. Estructura del p-nitrofenol.

Por estas razones es considerado como contaminante prioritario por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) por lo que es indispensable tratarlos hasta lograr la completa mineralización. Al respecto, el tratamiento de efluentes contaminados con nitrofenoles, mediante la aplicación de fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser altamente eficiente, ya que es capaz de degradar este tipo de compuestos fenólicos.

Dickmann (1996) se basó en comparar los productos obtenidos en la degradación del p-nitrofenol empleando el proceso de fotocatalisis directa con TiO₂ sin modificar y el proceso fotosensibilizado. Los autores adsorbieron el p-nitrofenol sobre el TiO₂ el cual actuó como colorante permitiendo expandir el rango de longitudes de onda donde se produce la excitación del fotocatalizador.²⁸

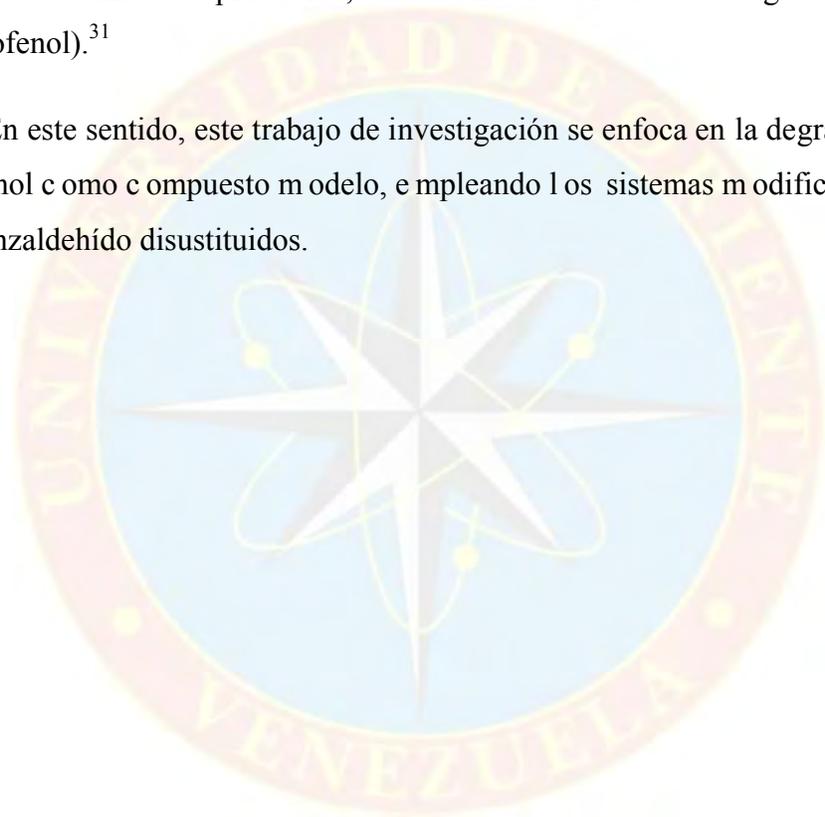
Li (2005) se enfocó en estudiar la degradación fotocatalítica del p-nitrofenol en presencia del semiconductor TiO₂ modificado con ácido 5-sulfosalicílico. Para ello, los autores prepararon soluciones con 5 mg/L de p-nitrofenol a pH 4 y compararon la eficiencia del proceso en presencia del TiO₂ solo y el nuevo sistema modificado de TiO₂. Los autores señalaron que la eficiencia en la degradación fotocatalítica del p-nitrofenol incrementó en un 48% al emplear el TiO₂ modificado con el ácido 5-sulfosalicílico.²⁹

Otra tendencia es la de hacer reaccionar químicamente al TiO₂ con aldehídos para formar un enlace del tipo acetálico. Vargas (2007) modificaron la superficie de

TiO₂ con 4-hidroxibenzaldehído (HBA) encontrando se mejoraba significativamente la degradación del dibenzotiofeno y adicionalmente inhibía la fotocatalisis del Tritón X-100 (surfactante).³⁰

Ortega (2008) reportó la modificación del catalizador con 2,4-hexadienal, 2,4-heptadienal y *trans*-cinamaldehído. El sistema TiO₂-Cinamaldehído mostró ser el mejor fotocatalizador a pH básico, aumentando la velocidad de degradación del PNF (*p*-nitrofenol).³¹

En este sentido, este trabajo de investigación se enfoca en la degradación del *p*-nitrofenol como compuesto modelo, empleando los sistemas modificados de TiO₂ con benzaldehídos.



METODOLOGIA EXPERIMENTAL

METODOLOGÍA

Materiales

Reactivos: 3,4 -hidroxibenzaldehido (DHBA), $C_7H_6O_3$, 99% , SIGMA-ALDRICH; 3 -Hidroxi-4-metoxibenzaldehido (HMBA), $C_8H_8O_3$, 98%, ALDRICH; 3,4-dimetoxibenzaldehido (DMBA), $C_9H_{10}O_3$, 98%, ALDRICH; Dióxido de Titanio (Anatasa), TiO_2 , 99,9% , ALDRICH; Ácido Fosfórico, H_3PO_4 , 87 % , RIEDEL DE HAEN; Fosfato de Hidrógeno de Potasio, K_2HPO_4 , 99%, RIEDEL DE HAEN; Fosfato di hidrógeno de Potasio, K_2HPO_4 , 98% , RIEDEL DE HAEN; Fosfato de Potasio monohidratado, $K_3PO_4 \cdot H_2O$, 95%, RIEDEL DE HAEN; Ácido Clorhídrico, HCl; Hidróxido de Sodio. NaOH, 99% , MALLINCKRODT; Agua destilada; *p*-nitrofenol, $C_6H_5O_3N$, 98%, Merck.

Equipos: Simulador Solar, SOLAR LIGHT Co. Modelo LS 1000 UV. Equipado con lámpara de Xenón de 1000 W que proporciona luz UV-B UV-A entre 290 y 400 nm; Espectrofotómetro UV-Visible, HEWLETT PACKARD, modelo HP8452A; Radiómetro, SOLAR LIGHT, modelo PMA2100; Reactor cilíndrico de vidrio pirex de 400 ml de capacidad y pHmetro digital, modelo P211, HANNA INSTRUMENTS; Espectrofotómetro UV/Visible PERKIN ELMER, modelo Lambda 35 con esfera de integración de reflectancia difusa.

Modificación de la Superficie

La isoterma de adsorción de los benzaldehídos disustituídos (DHBA, HMBA y DMBA) sobre TiO_2 a pH 3 se construyó colocando en contacto durante 72 horas la solución del aldehído de 100 ml con 100 mg del catalizador en medio ácido. Se midió la absorbancia y se calculó la concentración de cada solución en medio ácido tanto al inicio como al final del experimento. Se prepararon 100 mg de los sólidos modificados

TiO₂-DHBA, TiO₂-HMBA y TiO₂-DMBA. La adsorción del compuesto se realizó a pH ácido y la separación a pH básico. Luego con este sólido modificado se llevaron a cabo las degradaciones del *p*-nitrofenol (PNF) a tres pH diferentes (3, 7 y 10 unidades de pH).

Experimentos de Degradación Fotocatalítica

Los experimentos de degradación fotocatalítica del sustrato modelo *p*-nitrofenol (PNF) fueron realizados a 22 °C. Se empleó 0,2 L de solución y 20 mg de los semiconductores a estudiar, es decir el TiO₂-solo (sin modificar) y el nuevo sistema TiO₂-Aldehído. Se empleó agitación magnética continua. Estas suspensiones se colocaron en un reactor cilíndrico de vidrio de 400 mL de capacidad y la irradiación de luz UV fue suministrada empleando un simulador solar con una lámpara de Xenón de 1000 W con radiación UV-B y UV-A en el rango entre 290 y 400 nm. Las mediciones de intensidad de la radiación se realizaron con un radiómetro y cada reacción duró 2 horas.

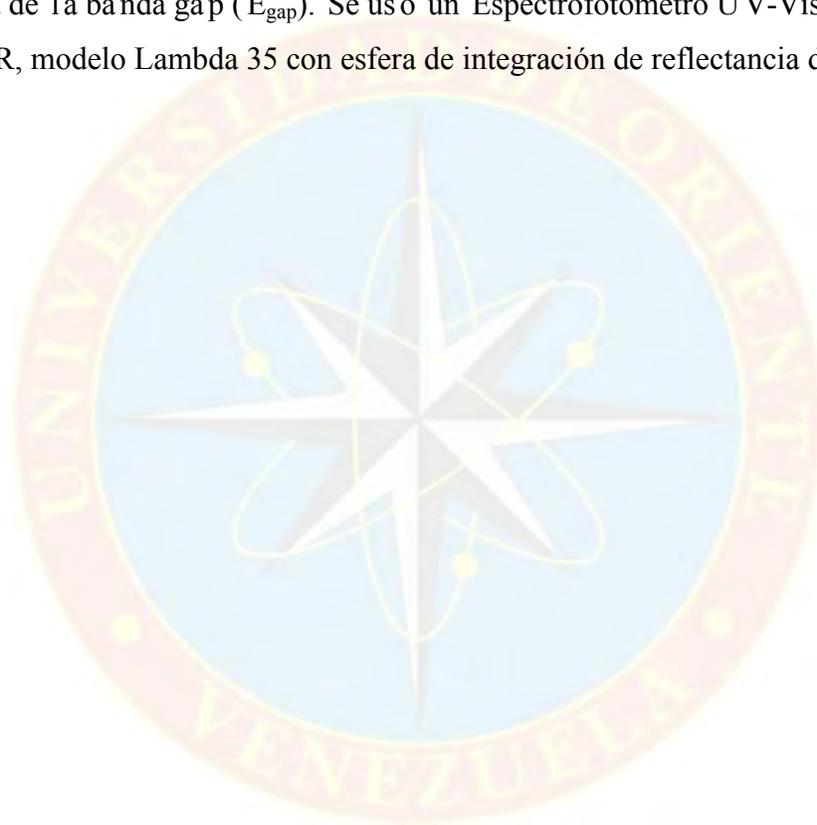
Degradación Fotocatalítica del *p*-nitrofenol (PNF) a Diferentes Concentraciones Iniciales

Una vez obtenidas las condiciones óptimas tanto de pH como del sistema TiO₂ de mayor efectividad en las degradaciones fotocatalíticas del *p*-nitrofenol, se realizaron una serie de experimentos variando la concentración entre 16 y 5 mg/L, manteniendo fijo el pH en 10 unidades y empleando el TiO₂-solo y modificado. Se tomaron muestras en función del tiempo, se filtraron y se midieron las absorbancias en el espectrofotómetro UV/visible a 400 nm.

CARACTERIZACIÓN.

Espectroscopia UV-Visible por Reflectancia Difusa.

Lo que presenta como desventaja es que la muestra se La espectroscopia UV-Visible por reflectancia esta técnica es muy útil para la caracterización de TiO_2 . Al utilizar el accesorio denominado *esfera de integración*, se puede determinar la energía de la banda gap (E_{gap}). Se usó un Espectrofotómetro UV-Visible, PERKIN ELMER, modelo Lambda 35 con esfera de integración de reflectancia difusa.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los resultados obtenidos para la adsorción de los aldehídos sobre la superficie de TiO_2 y exhibiendo el comportamiento de estos nuevos sistemas catalítica en la fotodegradación del compuesto modelo *p*-nitrofenol.

CUANTIFICACION DE LOS ALDEHIDOS POR ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

El proceso de adsorción de los aldehídos insaturados sobre la superficie del TiO_2 se cuantificó la técnica analítica Espectroscopia UV-visible. Específicamente se cuantificó el 3,4-dihidroxibenzaldehído (DHBA), 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (HMBA) y el 3,4-dimetoxibenzaldehído (DMBA).

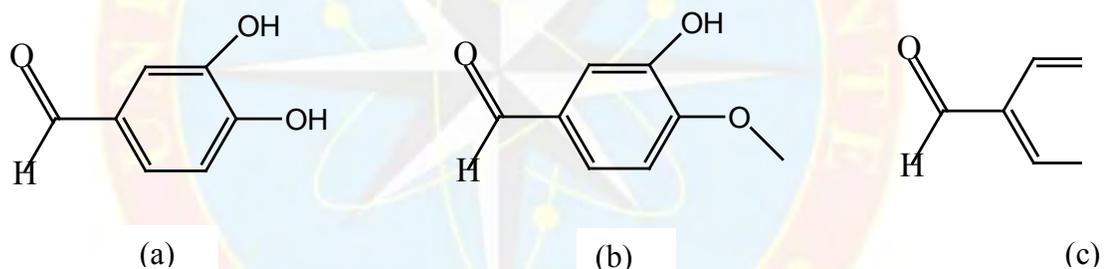


Figura 7. Estructura del (a) 3,4-dihidroxibenzaldehído (DHBA); (b) 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (HMBA) y (c) 3,4-dimetoxibenzaldehído (DMBA).

Para obtener las curvas de calibración (Figura 8), se graficó la concentración en función de la absorbancia de $\lambda_{\text{máximo}}$ de longitud de onda registrada por cada aldehído (Ley de Lambert-Beer).

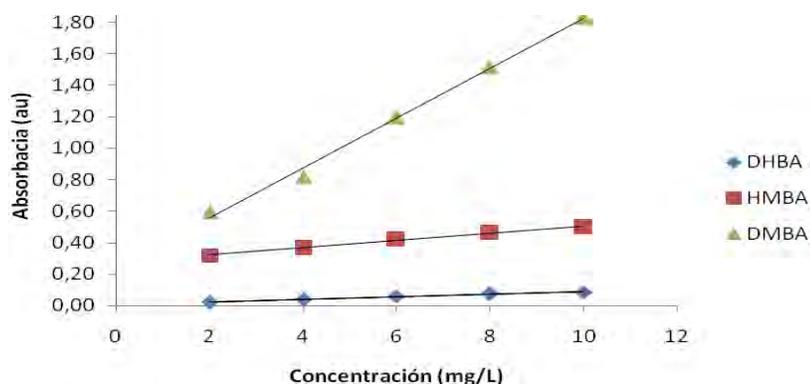


Figura 8. Curva de calibración de los aldehídos a pH 3.

En la tabla 2 se muestran los datos de la ecuación de la recta, los coeficientes de correlación (R^2) y las longitudes de onda para las cuales se realizó cada curva de calibración.

Tabla 2. Datos obtenidos a partir de las curvas de calibración

Aldehído	Ecuación ($A=mC+b$)*	R^2	Longitud de onda (nm)
3,4-dihidroxibenzaldehído	$A=0,008C+0,006$	0,982	280
3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído	$A=0,022C+0,275$	0,995	278
3,4-dimetoxibenzaldehído	$A=0,158C+0,238$	0,995	276

* $A=mC+b$, donde A es la absorbancia, m la pendiente, C la concentración de cada aldehído insaturado y b el punto de corte

Isotermas de Adsorción- *Modelo Langmuir.*

Con el objetivo de estudiar y cuantificar la adsorción de los tres aldehídos insaturados sobre la superficie del TiO_2 , se realizaron una serie de experimentos a pH ácido en ausencia de luz. En ese sentido, se construyeron tres isotermas de adsorción a partir de soluciones de diferentes concentraciones de cada aldehído insaturado en 100 mg de TiO_2 . Cada isoterma se monitoreó por un periodo de 72 horas.

En las Figuras 10, 11 y 12 se ilustra la cantidad de cada benzaldehído adsorbido (X_m) por gramo de catalizador (TiO_2) en función de la concentración de la solución en el equilibrio (C_{eq}).

Las isotermas de adsorción presentadas a continuación, muestran la misma tendencia, donde a medida que aumenta la concentración del aldehído insaturado aumenta la cantidad adsorbida del mismo hasta llegar a un punto en que se mantiene constante. Este comportamiento es típico de la isoterma de adsorción propuesto por Langmuir (isoterma tipo 1), por lo que es probable que los tres benzaldehídos (DHBA, HMBA y DMBA) están interaccionando químicamente con todos los sitios activos del TiO_2 .

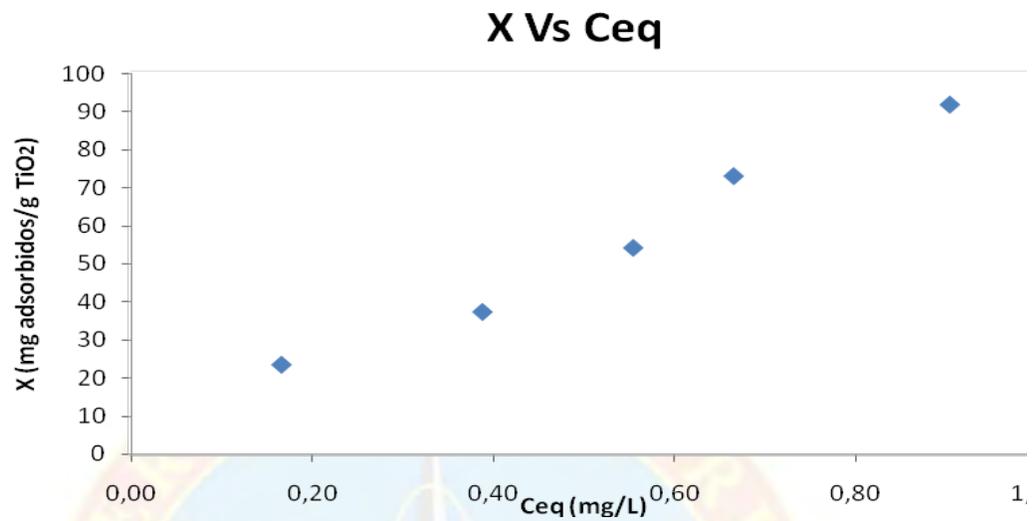


Figura 10. Isotherma de adsorción del 3,4-dihidroxi-benzaldehído a pH 3. Modelo Langmuir.

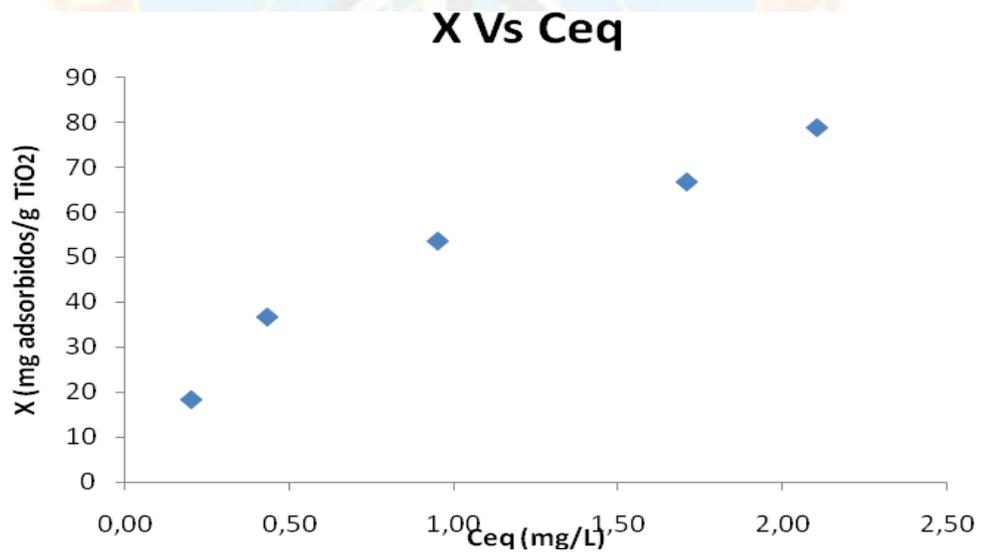


Figura 11. Isotherma de adsorción del 3-hidroxi-4-metoxi-benzaldehído a pH 3. Modelo Langmuir

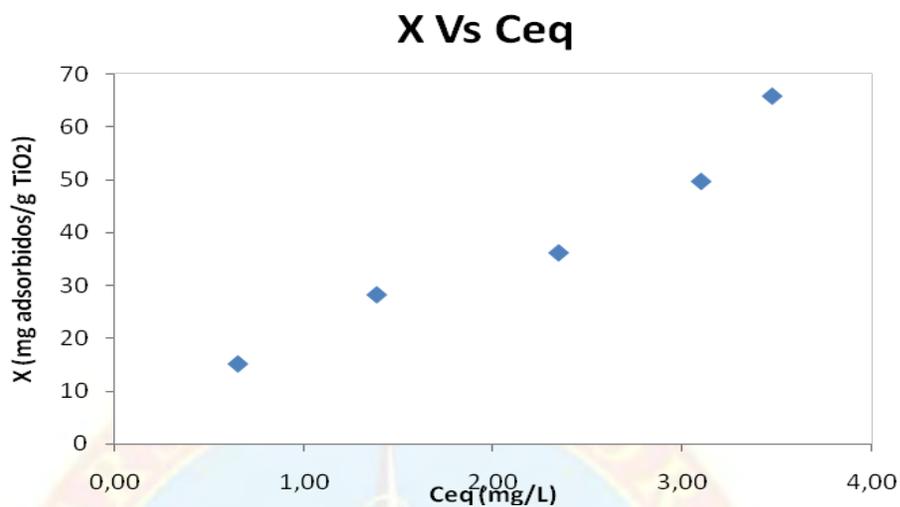


Figura 12. Isotherma de adsorción del 3,4-dimetoxibenzaldehído (DMBA), a pH 3. Modelo Langmuir.

Linealizaciones del Modelo de Langmuir

La adsorción del TiO₂-DHBA obtuvo su mejor ajuste mediante el gráfico de $1/X$ en función de $1/C_{eq}$. El proceso de adsorción del 3,4-dihidroxibenzaldehído sobre el TiO₂ se modela adecuadamente utilizando la isoterma de Langmuir tipo 1, tal como se muestra en la figura 13.

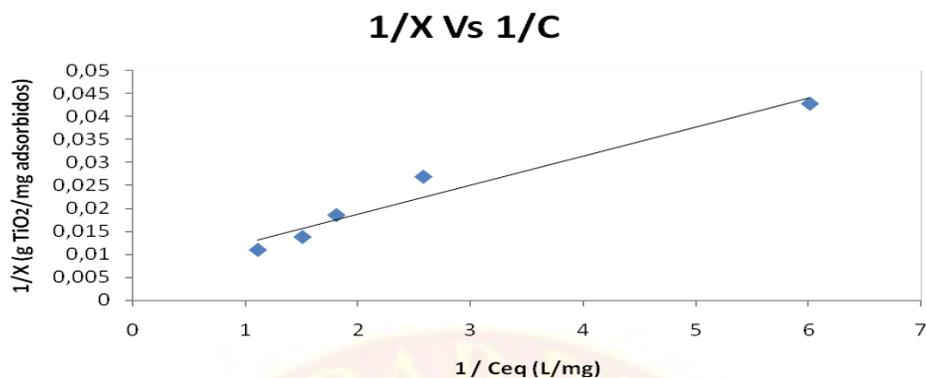


Figura 13. Linealización de los datos de adsorción del 3,4-hidroxibenzaldehído (DHBA). Langmuir tipo 1.

La isoterma de Langmuir tipo 2 describe el proceso de adsorción sobre la superficie del TiO₂ del 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído y 3,4-dimetoxibenzaldehído. Las figuras 14 y 15 muestran el ajuste se obtuvo mediante el gráfico de C/X en función de C.

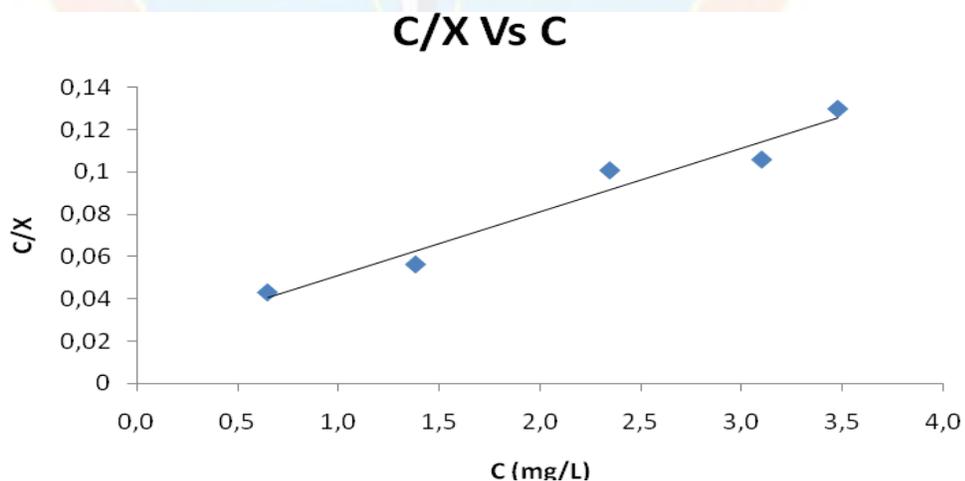


Figura 14. Linealización de los datos de adsorción del 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (HMBA). Langmuir tipo 2.

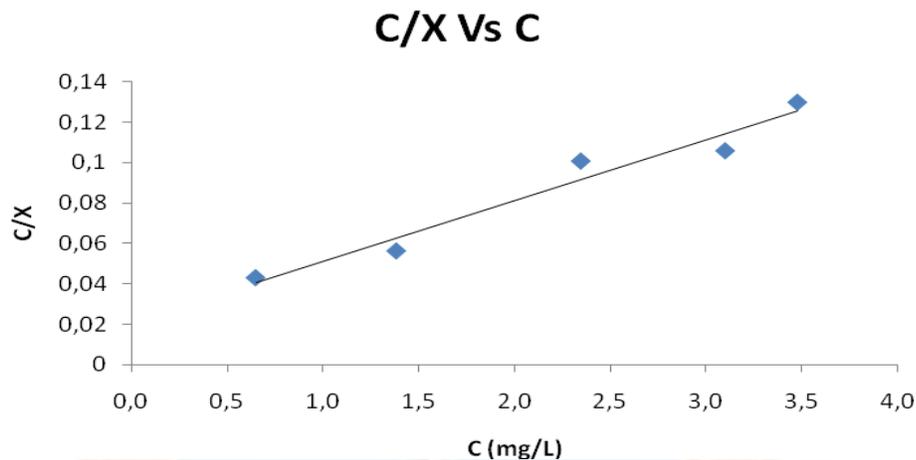


Figura 15. Linealización de los datos de adsorción del 3,4-dimetoxibenzaldehído (DMBA). Langmuir tipo 2.

En la tabla 3 se muestran los parámetros de Langmuir obtenidos al linealizar los datos de los distintos procesos de adsorción sobre TiO_2 .

Tabla 3. Parámetros de Langmuir.

Aldehído	X_m (mg adsorbidos/g TiO_2)	K_L (L/mg)
3,4-dihidroxibenzaldehído	166,67	1,00
3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído	111,11	1,13
3,4-dimetoxibenzaldehído	33,33	1,11

De la tabla 3 se calculan los valores de la constante de adsorción (K_L) y la cantidad máxima adsorbida en la superficie de TiO_2 (X_m) de los aldehídos. La

constante de adsorción del HMBA es mucho mayor que la obtenida para el DMBA y ésta a su vez, es mayor que para el DHBA.

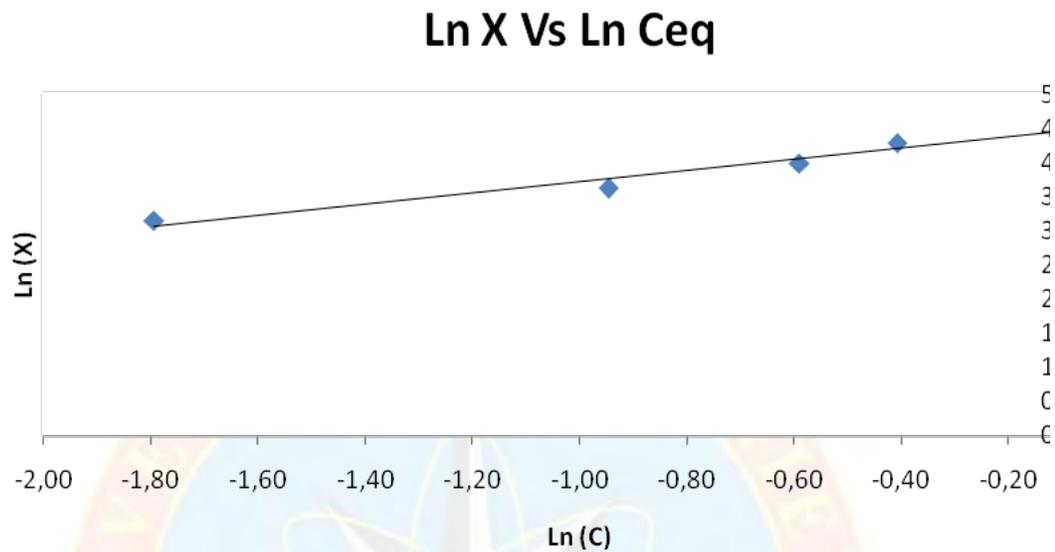
El parámetro correspondiente a la capacidad máxima de la monocapa (X_m), sigue la tendencia que a mayor cantidad de sustituyentes hidroxilo más alto será la cantidad adsorbida. De hecho, se esperaba que el DHBA se adsorbiera en mayor cantidad debido a que presentaría interacciones adicionales como las presentes en el Catecol con el TiO_2 , tal y como se reportó en el trabajo de Araujo (2005) en que evaluaron los equilibrios de adsorción del Catecol y del Ácido Gálico sobre el TiO_2 .³²

A medida que reemplazamos los grupos hidroxilo por metoxi se va reduciendo la adsorción sobre la superficie de TiO_2 , lo que nos permitiría sugerir que el presente trabajo de investigación se genera interacción vía acetales y también tipo catecólicos. Este tipo de comportamiento fue obtenido por Jancovic (2009) al trabajar con el ácido 3,4-dihidroxibenzoico.³³

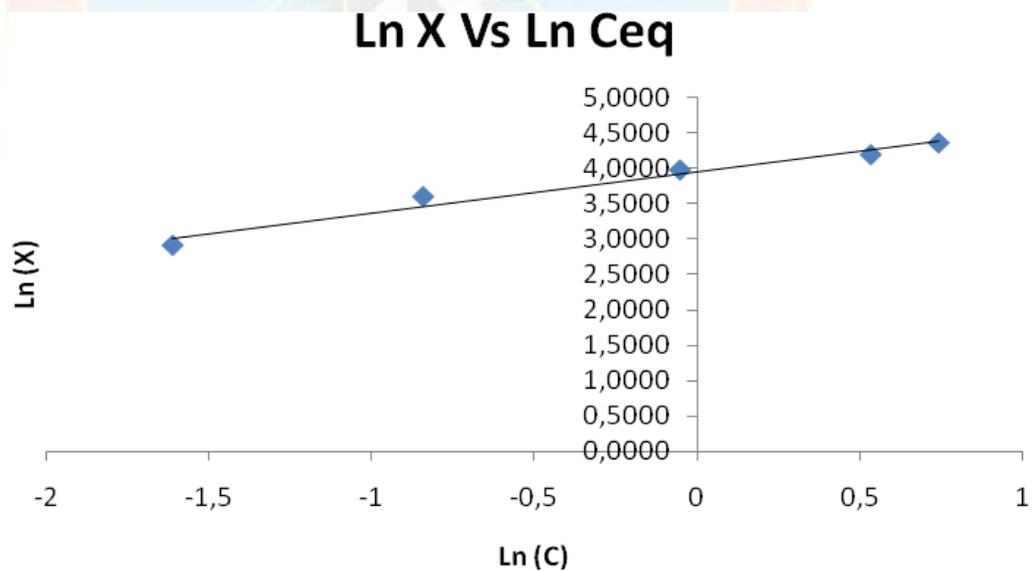
Isotermas de adsorción- *Modelo Freundlich*.

El modelo de Freundlich fue empleado para analizar el equilibrio de adsorción sobre la superficie del TiO_2 de los tres benzaldehídos disustituídos. Para ello, se utilizó el ajuste descrito por la ecuación (12).

Las Figuras 16, 17 y 18 muestran las isotermas de adsorción según el modelo propuesto por Freundlich, donde la linealidad de los datos de los tres aldehídos se ajustan a este modelo de adsorción.



**Figura 16. Isoterma de adsorción del 3,4-dihidroxibenzaldehído (DHBA).
Modelo de Freundlich.**



**Figura 17. Isoterma de adsorción del 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (HMBA).
Modelo de Freundlich.**

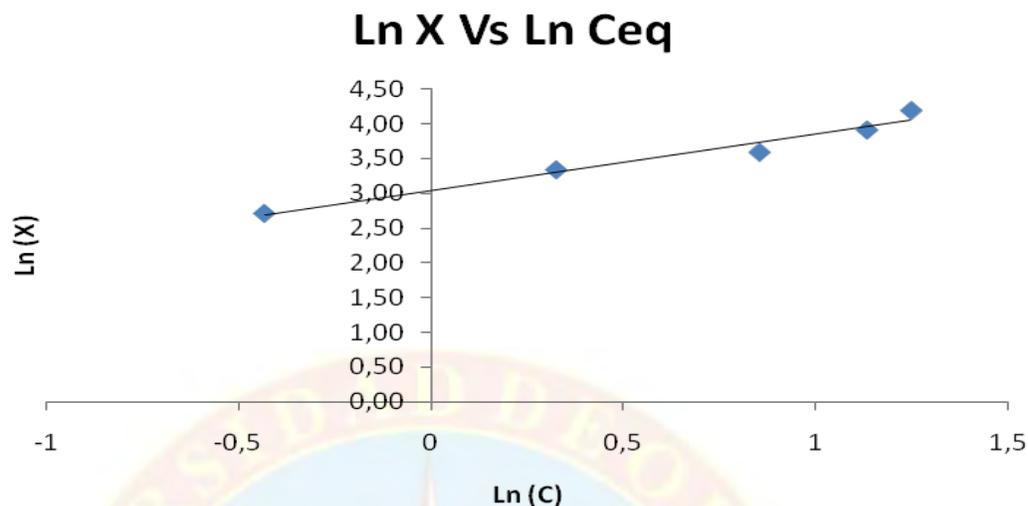


Figura 18. Isotherma de adsorción del 3,4-dimetoxibenzaldehído (DMBA). Modelo de Freundlich.

En la tabla 4 muestran para cada isoterma la ecuación con sus respectivos coeficientes de correlación y los parámetros de Freundlich (n y K_f).

Tabla 4. Parámetros de Freundlich.

<i>Aldehído</i>	<i>n</i>	<i>K_f</i>	<i>Ecuación</i> ($\ln X = m \ln C + b$)	<i>R²</i>
3,4-dihidroxibenzaldehido	1,22	94,07	$\ln X = 0,820 \ln C + 4,544$	0,963
3-hidroxi-4-metoxibenzaldehido	1,72	52,14	$\ln X = 0,582 \ln C + 3,954$	0,971
3,4-dimetoxibenzaldehido	1,24	20,95	$\ln X = 0,806 \ln C + 3,042$	0,965

De la tabla anterior se deduce que la interacción de los benzaldehídos disustituidos con la superficie del semiconductor fue moderada. Esto se explica por los valores del parámetro n los cuales son mayores a la unidad. La magnitud del valor de n es indicativa de la intensidad de adsorción, por lo que este valor sugiere que la interacción de los tres aldehídos sobre el TiO_2 es moderada (HMBA > DMBA > DHBA > 1).

La constante K_f indica la capacidad de adsorción. Como se muestra en la tabla 4, el D HBA posee la mejor K_f , mientras que el H MBA presenta una mejor capacidad de adsorción comparada con el D MBA. Se mantiene la tendencia que a mayor cantidad de sustituyentes hidroxilos que tengan el benzaldehído mayor será la magnitud de la capacidad de adsorción.

DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL 4-NITROFENOL

Los resultados presentados a continuación muestran el estudio cinético de la degradación fotocatalítica del p-nitrofenol. Para ello se evaluó la influencia del pH y se comparó la eficiencia del proceso en presencia de TiO₂-solo y TiO₂ modificado con los benzaldehídos disustituídos.

Cuantificación del p-nitrofenol mediante Espectroscopía UV/visible

La degradación fotocatalítica de 1 p -nitrofenol fue cuantificada mediante Espectroscopía UV/visible.

Las bandas de absorción que se tomaran como referencia para el p-nitrofenol es 318 nm cuando el pH sea 3 y 7 mientras que a pH 10 el máximo de absorbancia se desplaza a longitudes de onda mayores (efecto batocrómico) debido que predomina la base conjugada (O₂N-C₆H₄O⁻) del p-nitrofenol la cual absorbe en 400 nm.

Este comportamiento se debe a que la base conjugada del p-nitrofenol tienen un par de electrones no compartido extra que interacciona con los electrones π del anillo, estabilizando el estado π^* lo que reduce la energía y en consecuencia se genera un efecto batocrómico.³⁴

La Figura 19 permite observar el cambio de la concentración en función de la absorbancia en los distintos valores de pH. El rango de concentraciones utilizado cumple con la Ley de Beer, esto se evidencia porque se generan rectas con excelentes coeficientes de correlación.

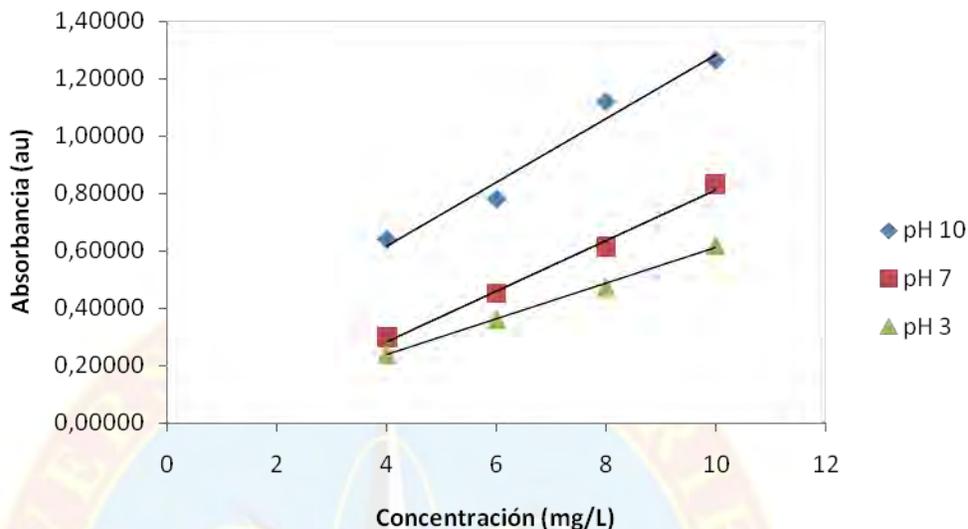


Figura 19. Curvas de calibración del p-nitrofenol a diferentes pH

La tabla 5 muestra la ecuación de la recta, los valores de las longitudes de onda y los coeficientes de correlación (R^2) correspondiente a cada curva de calibración del p-nitrofenol para cada valor de pH.

Tabla 5. Datos obtenidos a partir de las curvas de calibración del p-nitrofenol

pH	Ecuación ($A=mC+b$)*	R^2	Longitud de onda (nm)
3	$A=0,062C-0,013$	0,997	318
7	$A=0,088C-0,070$	0,992	318
10	$A=0,110C+0,174$	0,969	400

Influencia de l pH en los sistemas TiO_2 -benzaldehydos y su efecto en la degradación fotocatalítica del p-nitrofenol

La degradación fotocatalítica de soluciones acuosas del p-nitrofenol se llevó a cabo partiendo de una concentración de 18 mg/L y variando el pH de la solución en

tres diferentes rangos: 3, 7 y 10. Para cada pH se comparó la eficiencia de los sistemas TiO_2 -DHBA, TiO_2 -HMBA, TiO_2 -DMBA y TiO_2 -sin modificar.

Degradación Fotocatalítica del *p*-Nitrofenol a pH 10

Los sistemas TiO_2 -benzaldehídos se obtuvieron mediante la adsorción de los aldehídos sobre la superficie del TiO_2 , utilizando como idea fundamental el posible anclaje vía acetal. En estas condiciones de adsorción, el anclaje se mantiene estable únicamente en medio básico. Bajo este criterio, se realizaron experimentos de fotodegradación del *p*-nitrofenol a pH 10.

La Figura 20 muestra el cambio de la concentración del *p*-nitrofenol en función del tiempo, empleando (a) TiO_2 , (b) TiO_2 -DHBA, (c) TiO_2 -HMBA y (d) TiO_2 -DHBA. Además, en cada caso se observa el efecto de aplicar únicamente luz UV a la solución del *p*-nitrofenol.

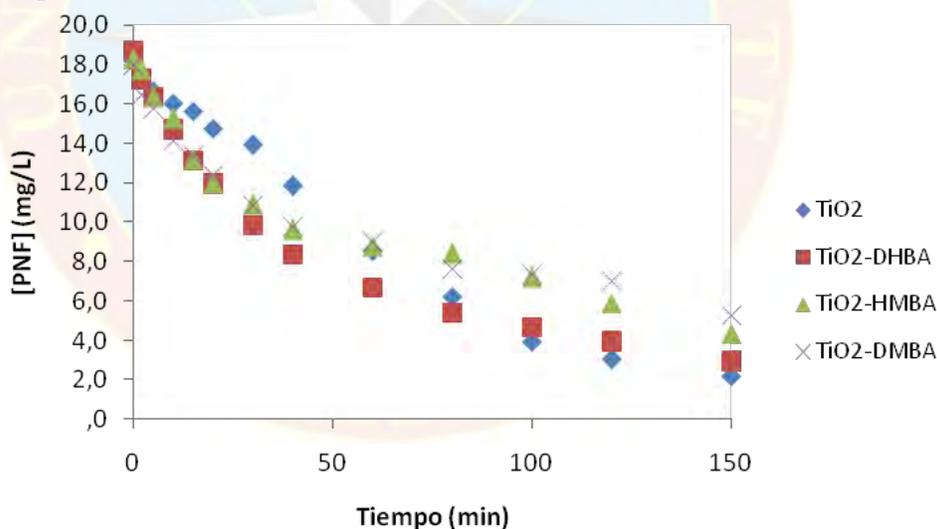


Figura 20. Variación de la concentración de *p*-nitrofenol a pH 10 empleando 100 mg de TiO_2 , TiO_2 -DHBA, TiO_2 -HMBA y TiO_2 -DMBA. Intensidad de radiación promedio $18,35 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Para esta condición de pH, el porcentaje de conversión, luego de 150 minutos de reacción los sistemas TiO₂-solo y TiO₂-DHBA resultaron mas eficientes que para los sistemas TiO₂-HMBA y TiO₂-DMBA. Se obtuvo un 87,92 % de conversión para el TiO₂-sin modificar y un 84,43 % para el TiO₂-DHBA, estos valores son muy similares. Sin embargo resultaron ser mejores al compararlos con el TiO₂-HMBA (76,21%) y el TiO₂-DMBA (70,61%).

Los datos mostrados en la Figura 20 se ajustaron al modelo cinético de primer orden, el ajuste de la desaparición del *p*-nitrofenol (PNF) se puede expresar según la ley de velocidad (18):

$$-\frac{d[PNF]}{dt} = k_{obs}[PNF] \quad (18)$$

donde [PNF] es la concentración del *p*-nitrofenol y k_{obs} es la constante cinética referida a la velocidad de cambio de concentración del *p*-nitrofenol.

La ley enunciada en la ecuación 18 se puede expresar en forma exponencial según:

$$[PNF]_f = [PNF]_o e^{-k_{obs} \cdot t} \quad (19)$$

La constante de velocidad k_{obs} para cada sistema TiO₂-benzaldehído y TiO₂-solo se determinó a partir de la pendiente de un gráfico de Ln [PNF] en función del tiempo. En la Figura 21 se muestra esta representación para cada serie de TiO₂ estudiado.

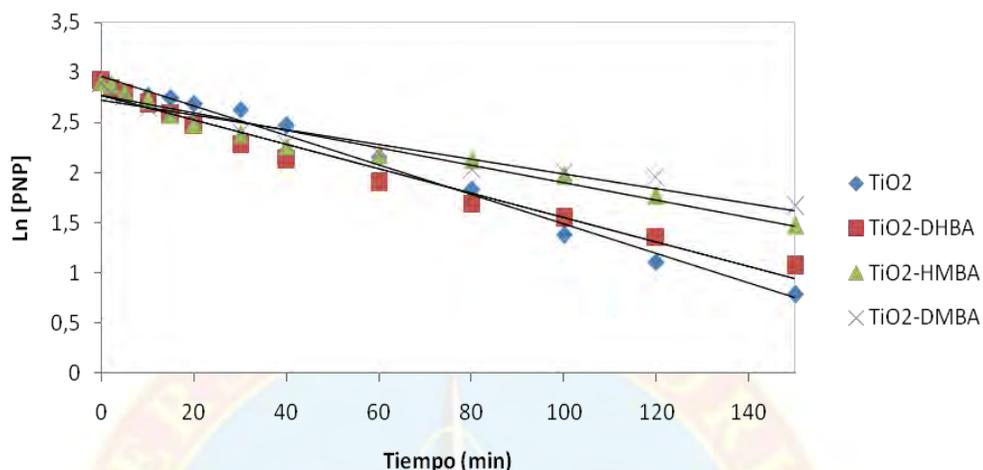


Figura 21. Ajuste de los datos a cinética de primer orden *p*-nitrofenol a pH 10 usando TiO₂, TiO₂-DHBA, TiO₂-HMBA y TiO₂-DMBA.

En la tabla 6 se resume la ecuación de la recta con sus respectivos coeficientes de correlación y los valores de las constantes cinéticas para cada sistema TiO₂. Se puede observar que efectivamente la velocidad de degradación del *p*-nitrofenol es mayor en presencia de los sistemas TiO₂-sin modificar (0,014 min⁻¹) y TiO₂-DHBA (0,012 min⁻¹) en comparación con el TiO₂-DMBA (0,008 min⁻¹) y TiO₂-DMBA (0,007 min⁻¹).

Tabla 6. Datos del ajuste a primer orden del *p*-nitrofenol a pH 10

Sistemas TiO ₂	Ecuación de la recta	k _{obs} (min ⁻¹)	R ²
TiO ₂	ln Ct= -0,014t + 2,956	0,014	0,989
TiO ₂ -DHBA	ln Ct= -0,012t + 2,770	0,012	0,970
TiO ₂ -HMBA	ln Ct= -0,008t + 2,770	0,008	0,951
TiO ₂ -DMBA	ln Ct= -0,007t + 2,720	0,007	0,934

Degradación Fotocatalítica del *P*-Nitrofenol A pH 7

Para pH neutro se evaluó la degradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol. En la figura 22 muestra la disminución de la concentración del *p*-nitrofenol empleando los cuatro sistemas de TiO₂.

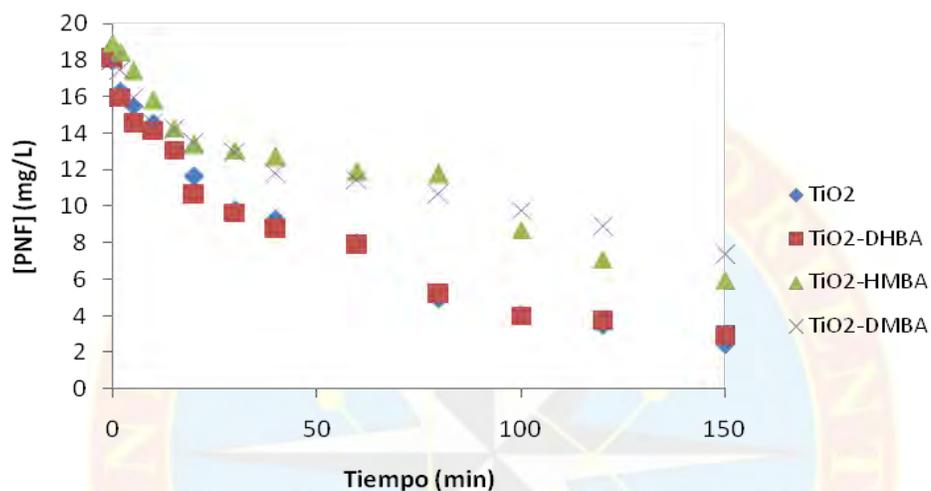


Figura 22. Variación de la concentración de *p*-nitrofenol a pH 7 empleando 100 mg de TiO₂, TiO₂-DHBA, TiO₂-HMBA y TiO₂-DMBA. Intensidad de radiación promedio 17,51 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

El porcentaje de conversión de los sistemas TiO₂-benzaldehídos de sustituidos disminuyeron en el siguiente orden: TiO₂-solo (86,54%) > TiO₂-DHBA (83,94%) >> TiO₂-HMBA (68,51%) > TiO₂-DMBA (59,26%). Todos los sistemas catalíticos resultaron ser menos eficientes que el TiO₂ sin modificar en la fotodegradación del compuesto orgánico modelo.

Los datos cinéticos obtenidos en la Figura 22 se ajustaron a la ley de velocidad expuesta en la ecuación 18. Adicionalmente, se determinaron las constantes cinéticas

obtenidas para cada sistema TiO_2 , a partir de la pendiente obtenida en la representación de $\ln [\text{PNF}]$ vs el tiempo (Figura 23).

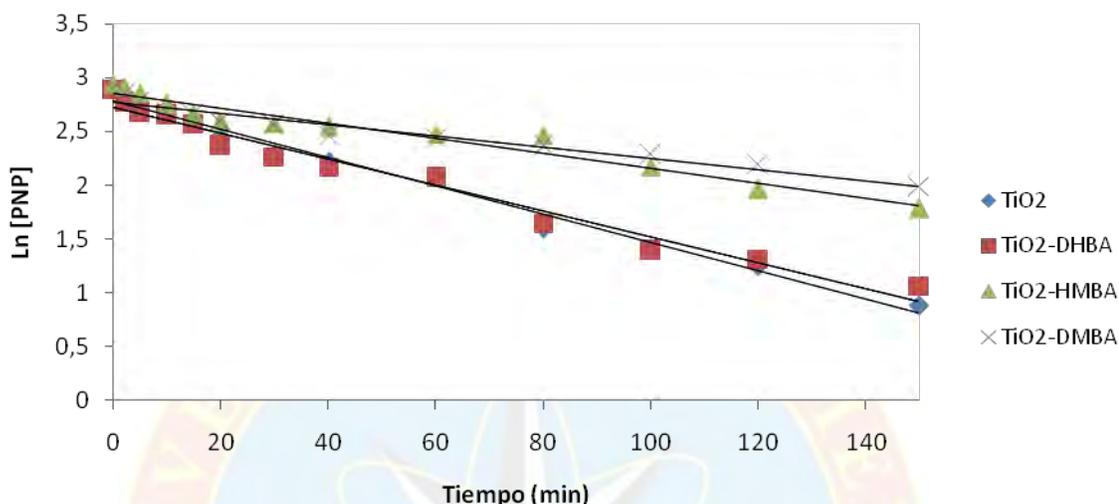


Figura 23. Ajuste de los datos a cinética de primer orden p-nitrofenol a pH 7 usando TiO_2 , TiO_2 -DHBA, TiO_2 -HMBA y TiO_2 -DMBA.

Los valores obtenidos a partir del ajuste final de los datos cinéticos se resumen en la tabla 7. Se presentan la ecuación de la recta con sus respectivos coeficientes de correlación y las constantes cinéticas obtenidas para cada sistema TiO_2 evaluado.

Tabla 7. Datos del ajuste a primer orden del p-nitrofenol a pH 7

Sistemas TiO_2	Ecuación de la recta	k_{obs} (min^{-1})	R^2
TiO_2	$\ln C_t = -0,013t + 2,781$	0,013	0,986
TiO_2 -DHBA	$\ln C_t = -0,012t + 2,728$	0,012	0,972
TiO_2 -HMBA	$\ln C_t = -0,007t + 2,854$	0,007	0,947
TiO_2 -DMBA	$\ln C_t = -0,005t + 2,770$	0,005	0,943

Ninguno de los nuevos sistemas catalíticos logro ser más eficiente que el óxido de titanio sin modificación. El único que presentó una K_{obs} comparable con el TiO_2 fue el TiO_2 -DHBA ($0,012 \text{ min}^{-1}$). Sin embargo, al comparar los nuevos catalizadores

tenemos que el $\text{TiO}_2\text{-DHBA}$ ($0,012 \text{ min}^{-1}$) tiene una constante más grande que el de $\text{TiO}_2\text{-HMBA}$ ($0,007 \text{ min}^{-1}$), y este último de mayor magnitud que el $\text{TiO}_2\text{-DMBA}$ ($0,005 \text{ min}^{-1}$).

Degradación Fotocatalítica del *p*-Nitrofenol a pH 3

La Figura 24 ilustra la disminución de la concentración del *p*-nitrofenol hasta 150 minutos.



Figura 24. Ajuste de los datos a cinética de primer orden *p*-nitrofenol a pH 3 usando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-DHBA}$, $\text{TiO}_2\text{-HMBA}$ y $\text{TiO}_2\text{-DMBA}$.

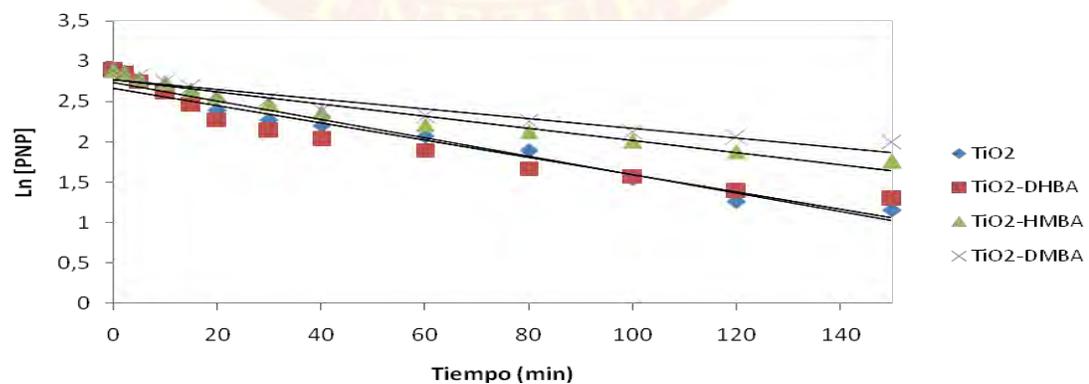


Figura 25. Ajuste de los datos a cinética de primer orden *p*-nitrofenol a pH 3 usando TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-DHBA}$, $\text{TiO}_2\text{-HMBA}$ y $\text{TiO}_2\text{-DMBA}$.

A pH ácido, al igual que pH neutro, resulto que el TiO_2 sin modificar fue más eficiente en la fotodegradación del *p*-nitrofenol comparada con los modificados. Para los sistemas modificados se tiene el siguiente orden decreciente de porcentaje de conversión: $\text{TiO}_2\text{-DHBA}$ (79,69%) > $\text{TiO}_2\text{-HMBA}$ (67,74) > $\text{TiO}_2\text{-DMBA}$ (58,90%). Manteniendo la misma tendencia que se genero cuando se evaluaron los catalizadores a pH neutro.

La tabla 8 resume las constantes de velocidad obtenidas para cada pH y cada sistema de TiO_2 empleado en la degradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol.

Tabla 8. Datos del ajuste a primer orden del *p*-nitrofenol a pH 3

Sistemas TiO_2	Ecuación de la recta	k_{obs} (min^{-1})	R^2
TiO_2	$\ln C_t = -0,011t + 2,741$	0,011	0,967
$\text{TiO}_2\text{-DHBA}$	$\ln C_t = -0,010t + 2,658$	0,010	0,913
$\text{TiO}_2\text{-HMBA}$	$\ln C_t = -0,007t + 2,772$	0,007	0,958
$\text{TiO}_2\text{-DMBA}$	$\ln C_t = -0,006t + 2,772$	0,006	0,924

El K_{obs} del sólido sin modificar posee el valor más grande ($0,011 \text{ min}^{-1}$) en comparación con los nuevos fotocatalizadores. Sin embargo, se mantiene la tendencia para los TiO_2 -benzaldehído en función que a mayor cantidad de sustituyentes hidroxilo más grande será la K_{obs} .

Tabla 9. Constantes de velocidad (k_{obs}) para la fotogradación del *p*-nitrofenol en función del pH y del sistema TiO_2 .

Sistemas TiO_2	Constantes de velocidad k_{obs} (min^{-1})		
	pH 3	pH 7	pH 10
TiO_2 -solo	0,011	0,013	0,014
TiO_2 -DHBA	0,010	0,012	0,012
TiO_2 -HMBA	0,007	0,007	0,008
TiO_2 -DMBA	0,006	0,005	0,007

Los valores obtenidos de las constantes de velocidad, indica que las constantes cinéticas de los sistemas TiO_2 -modificados se incrementan a medida que aumentamos el pH (tabla 9).

Para todos los pH evaluados resulto que el TiO_2 sin modificar presento los más altos v alores de l as constantes de velocidad observadas (K_{obs}). Sin e mbargo, los sistemas m odificados presentan la misma tendencia en el amplio rango de pH, e l orden es el siguiente: TiO_2 -DHBA > TiO_2 -HMBA > TiO_2 -DMBA. Cabe destacar que el s istema TiO_2 -DHBA en t odos los c asos p resentó va lores de constantes de velocidad observadas (K_{obs}) muy cercanas a la del TiO_2 sin modificar.

Hay que tener presente que el pKa del *p*-nitrofenol posee un valor de 7,2. A pH < pKa el PNF se encuentra como ácido débil y a pH > pKa se encuentra como base conjugada, es de cir c argado ne gativamente. E s bi en c onocido que l a carga de la superficie d el TiO_2 depende de l p H. En este sentido, l a superficie d el TiO_2 será positiva ($TiOH_2^+$) a pH < pH_{pzc} (pH 6), y será negativa (TiO^-) a pH > pH_{pzc} (pH 6).

Para l os si stemas TiO_2 -benzaldehídos a pH 3 se obt uvo l a ve locidad de l a degradación fue menos ef icientes al com pararlo con el TiO_2 -solo. E sto s e pue de explicar de bido a que a pH ácido, e l posible a nclaje a cet al no e s estable, l o que favorece a un e quilíbrio de sorción-adsorción de l a ldehído s obre e l TiO_2 , en

consecuencia origina una disminución de los sitios activos del TiO_2 y por ende de la velocidad de degradación.

En el medio alcalino fue donde se hallaron los valores más altos de las constantes de velocidad observadas (K_{obs}) para los diferentes sistemas TiO_2 -Benzaldehído evaluados. Este resultado sugiere que la posible adsorción vía acetal de los aldehídos permite deslocalizar efectivamente las cargas fotogeneradas bien sea un electrón o un hueco, evitando su recombinación.

Es probable que la deslocalización sea de un hueco fotogenerado (h^+) en la banda de valencia, debido a que así se reduciría la repulsión electrostática entre el p-nitrofenol y la superficie del TiO_2 . De producirse la deslocalización de un hueco, este podría reaccionar con la base conjugada del PNF oxidándola. Otra posibilidad es que los huecos fotogenerados reaccionen con el agua o las iones OH^- , generando radicales OH^\bullet y sean estos los que oxiden a la base conjugada del PNF.

En cambio, de fotogenerarse un electrón, es posible que reaccione con el oxígeno presente en el medio y reducirse al radical anión superóxido (O_2^-) y sea ésta especie la que oxide al PNF. Alternativamente, es posible que las moléculas del PNF logren acercarse lo suficiente a la superficie del TiO_2 donde son oxidadas por los radicales hidroxilos.

Efecto de la concentración inicial del p-nitrofenol- Modelo Langmuir-Hinshelwood

Para culminar con el estudio cinético, Se evaluó el efecto de la concentración inicial del p-nitrofenol sobre la velocidad de fotodegradación a pH 10 comparando los catalizadores TiO_2 y TiO_2 -modificados. Se escogió este pH para profundizar el estudio del comportamiento de su cinética fotocatalítica, debido a que en los primeros estudios no mostraron diferencias significativas. La concentración inicial del p-nitrofenol se abarcó los valores comprendidos entre 16 y 5 mg/L, con la idea de

vincularla con las constantes de velocidad observadas de acuerdo al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

Por ejemplo, la figura 26 muestra la variación de la concentración de 10 mg/L de p-nitrofenol en función del tiempo empleando TiO_2 -solo. Con la pendiente inicial de cada gráfico, es decir los primeros 15 minutos de reacción, se determinó la velocidad inicial (r_0). Este mismo procedimiento se realizó para las diferentes concentraciones ensayadas de p-nitrofenol para la cual se obtuvo la velocidad inicial asociada a la pendiente. Estas reacciones fotocatalizadas se efectuaron empleando tanto TiO_2 -solo como los TiO_2 -modificados.

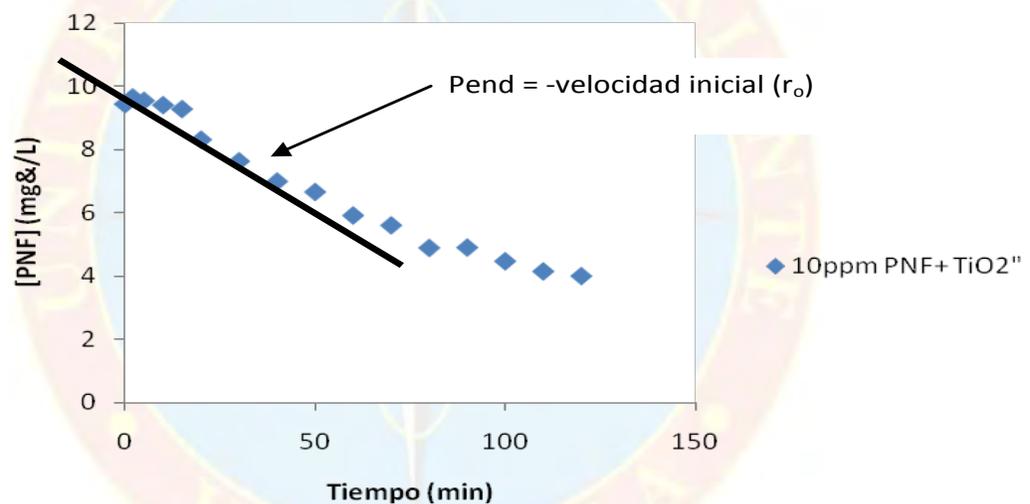


Figura 26. Determinación de la velocidad inicial a partir de 10 ppm de PNF a pH 10 y TiO_2

Tabla. 10. Velocidades iniciales (ro) para cada sistema TiO₂.

[PNF] (mg/L)	-ro (mg/L.min) TiO ₂	-ro (mg/L.min) TiO ₂ -DHBA	-ro (mg/L.min) TiO ₂ -HMBA	-ro (mg/L.min) TiO ₂ -DMBA
18	0,1660	0,5200	0,225	0,2440
15	0,1470	0,4000	0,183	0,1870
10	0,1250	0,2530	0,149	0,1120
7	0,0880	0,1650	0,117	0,0680
5	0,0690	0,1180	0,08	0,0460

La tabla 10 muestra los valores de las velocidades iniciales alcanzadas en la degradación fotocatalítica de *p*-nitrofenol, para cada concentración y cada TiO₂ ensayado.

De la tabla 10 se deduce que las velocidades iniciales obtenidas para los sistemas TiO₂-DHBA y TiO₂-HMBA son mayores en comparación a los valores obtenidos para el sistema TiO₂ sin modificar. Mientras que para el catalizador TiO₂-DMBA se obtuvieron valores de velocidad inicial menores con respecto al catalizador sin modificar.

Todos los catalizadores probados poseen la misma tendencia, en cuanto al hecho que, al ir incrementando la concentración inicial del *p*-nitrofenol, se incrementa la velocidad inicial de cada reacción.

Con la data obtenida se realizó el ajuste lineal, característico del modelo L-H, del inverso de la velocidad inicial ($1/r_o$) en función del inverso de la concentración ($1/[PNF]_o$), regida por la ecuación:

$$-\frac{1}{r_o} = \frac{1}{kK_{L-H}} * \frac{1}{[PNF]_o} + \frac{1}{k} \quad (17)$$

La Figura 27 muestra la linealización de los datos experimentales de acuerdo al modelo cinético de L-H para el sistema TiO_2 y TiO_2 -benzaldehydos.

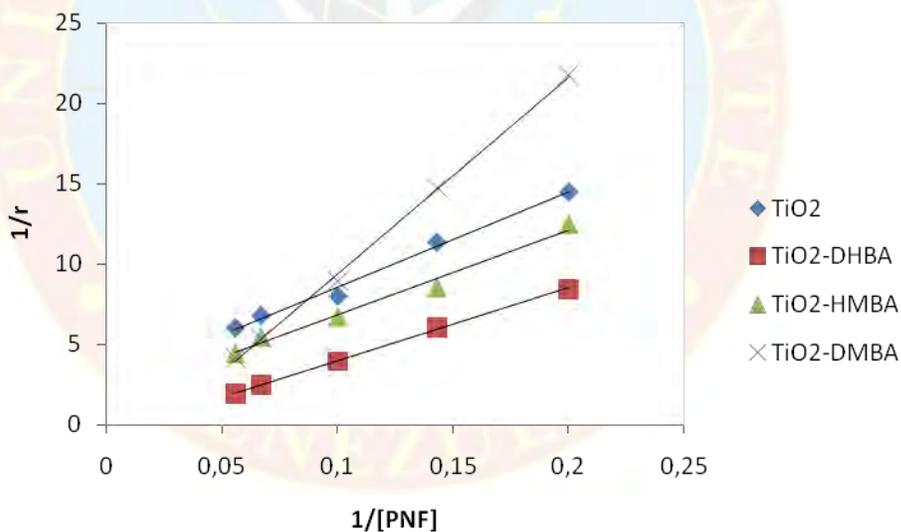


Figura 27. Linealización de parámetros de Langmuir-Hinshelwood.

La linealidad de los datos experimentales expuestos en la figura anterior confirma la validez del modelo de Langmuir-Hinshelwood. Este modelo sugiere que para que se inicie la degradación de cualquier sustancia es imprescindible que se encuentre en un equilibrio de adsorción-desorción entre la superficie del

semiconductor y la fase fluida. Así, una vez establecido este equilibrio empieza la degradación de la molécula mediante un mecanismo que involucra radicales.

A partir del intercepto de la recta del ajuste numérico obtenido en la figura anterior se determinó los valores de las constantes de velocidad (k) para ambos sistemas TiO_2 . Adicionalmente, se determinó la constante de equilibrio de adsorción (K_{L-H}) a partir de la pendiente. La tabla 11 muestra los parámetros obtenidos a partir del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood ajustado a la degradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol.

De la tabla 11 se desprende que la constante de velocidad (k) predicha por el modelo L-H es mayor al emplear el sistema TiO_2 -DHBA y el TiO_2 -HMBA en comparación con el sistema TiO_2 . Este resultado indica que la degradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol se ve favorecida en presencia del TiO_2 -modificado, por lo que posiblemente la adsorción química de DHBA y HMBA evita la recombinación del par electrón hueco mejorando la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea.

Tabla 11. Parámetros cinéticos del modelo Langmuir-Hinshelwood de la degradación fotocatalítica del *p*-nitrofenol.

Sistema TiO_2	k (mg/L*min)	K_{L-H} (L/mg)	$k*K_{L-H}$ (min^{-1})
TiO_2	0,5288	0,0261	0,0138
TiO_2 -DHBA	1,5337	0,0141	0,0133
TiO_2 -HMBA	1,4993	0,0088	0,0132
TiO_2 -DMBA	0,3047	0,0233	0,0071

Se determinó que los catalizadores modificados mostraron tener mayores valores que el TiO_2 sin modificar cuando se comparan en función de k . Por ejemplo: TiO_2 ($k = 0,5288$ mg/L*min), TiO_2 -DHBA ($k = 1,5337$ mg/L*min) y TiO_2 -HMBA ($k = 1,4993$ mg/L*min). Sin embargo cuando se compara en función de $k*K_{L-H}$ (min^{-1})

se observó que el TiO₂-sin modificar presentó la constante más alta (0,0138 min⁻¹), seguido de la TiO₂-DHBA (0,0133 min⁻¹); a medida que se va reemplazando en el benzaldehído los grupos hidroxilo por metoxi, el producto $k \cdot K_{L-H}$ va disminuyendo su magnitud.

La constante de equilibrio (K_{L-H}) depende de la interacción del sustrato con el TiO₂, la tabla 11 refleja que el mayor valor se obtuvo para el TiO₂-solo (excepto al compararlo con TiO₂-HMBA). Esto se puede explicar considerando que el sistema TiO₂-solo tiene libre su superficie lo que facilita el proceso de adsorción del *p*-nitrofenol. En cambio, la superficie del sistema TiO₂-benzaldehído se encuentra saturada, es decir según el modelo de Langmuir se logró formar una monocapa, por lo que la adsorción de las moléculas de *p*-nitrofenol se dificulta provocando la disminución de la constante de equilibrio de adsorción.

CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS TiO₂-BENZALDEHIDO

ESPECTROSCOPIA UV/VISIBLE POR REFLECTANCIA DIFUSA

Una de las principales aplicaciones de la espectrometría de UV/Visible por reflectancia es para estudiar las posibles transiciones entre la banda de valencia y la de conducción, y así poder determinar la banda gap (E_{gap})³⁵. Los sistemas TiO₂-benzaldehídos preparados en este trabajo de investigación se caracterizaron mediante esta técnica.

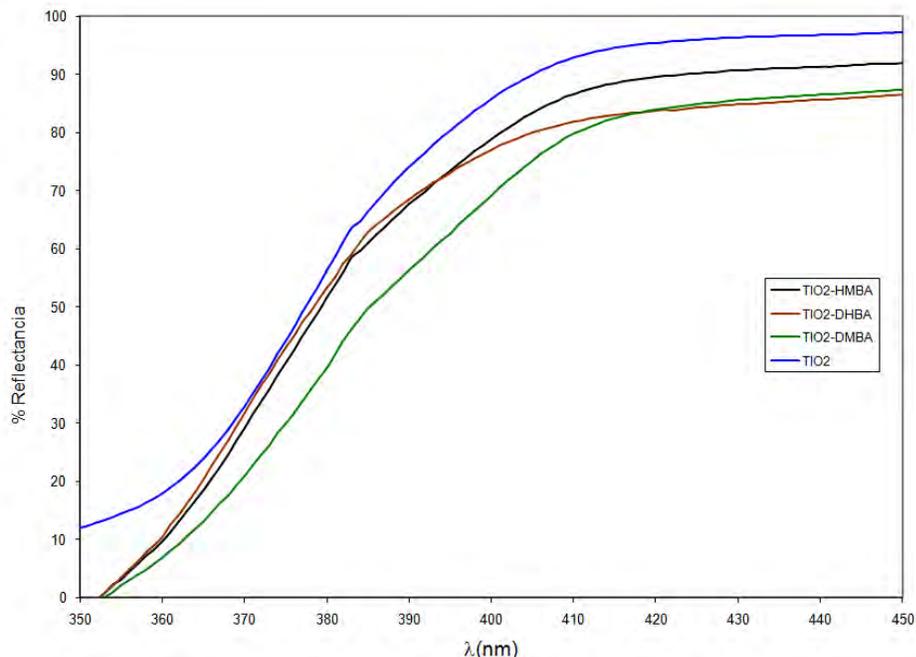


Figura 28. Espectro UV/Visible por reflectancia difusa de los sistema TiO₂-modificados.

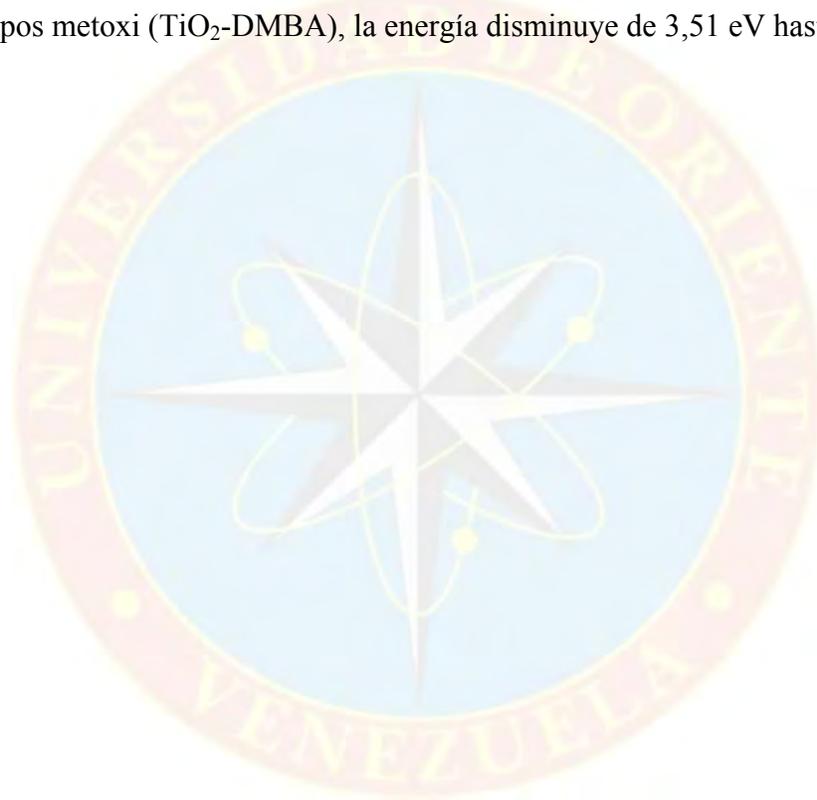
A pa rtir d el e spectro a nterior (figura 28) y utilizando un método de interpolación se pudo obt ener para cada una de las curvas los valores de la longitud de onda (λ) que c orresponden a la t ransición de la ba nda de va lencia ha cia la de conducción. En la tabla 12 se muestran los valores extraídos de la figura 28, con la respectiva transformación de la E_{gap} (energía gap) en eV.

Tabla 12. Energía de la banda prohibida (E_{gap}) para los sistemas TiO₂.

Compuesto	λ (nm)	E_{gap} (eV)
TiO ₂	373	3,32
TiO ₂ -DHBA	353	3,51
TiO ₂ -HMBA	354	3,50
TiO ₂ -DMBA	356	3,48

Para los catalizadores modificados se obtuvieron valores de la energía de la banda prohibida mayores que para el TiO_2 . De hecho, lo que se observa es un desplazamiento “azul” o ipsocrómico.

Al examinar la figura 28 y la tabla 12 se puede observar una cierta tendencia entre los sistemas modificados. Se puede sugerir que a medida que los benzaldehídos pasan de tener dos grupos hidroxilos ($\text{TiO}_2\text{-DHBA}$) hasta llegar a ser reemplazados por grupos metoxi ($\text{TiO}_2\text{-DMBA}$), la energía disminuye de 3,51 eV hasta 3,48 eV.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- La cantidad adsorbida sobre el TiO_2 para el 3,4-dihidroximetoxibenzaldehído (DHBA) es mayor que la obtenida para el 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (HMBA) y esta a su vez es mayor que el 3,4-dimetoxibenzaldehído (DMBA).
- La adsorción de los benzaldehídos disueltos (DHBA, HMBA y DMBA) sobre el TiO_2 se ajustaron a los modelos de adsorción propuestos por Langmuir y Freundlich.
- La fotodegradación del PNF en presencia del sistema TiO_2 y TiO_2 -modificados se ven favorecida a pH básicos (pH 10).
- En medio alcalino resultó que el TiO_2 se vio favorecido en la degradación del *p*-nitrofenol (87,92 %). Sin embargo entre los catalizadores modificados se obtuvo un 84,43% para el TiO_2 -DHBA, un 76,21% para TiO_2 -HMBA y un 70,61% para el TiO_2 -DMBA.
- A pH ácido y neutro se mantiene la tendencia en la fotodegradación del PNF en el siguiente orden decreciente: $\text{TiO}_2 > \text{TiO}_2\text{-DHBA} > \text{TiO}_2\text{-HMBA} > \text{TiO}_2\text{-DMBA}$.
- La degradación fotocatalítica del PNF cumple con el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para los sistemas TiO_2 evaluados. El TiO_2 se exhibió una constante de equilibrio (K_{L-H}) mayor que para el resto de los catalizadores modificados.
- El producto de $k \cdot K_{L-H}$ (min^{-1}) presentó los valores más elevados para el TiO_2 solo, mientras que para los sistemas modificados se siguió la tendencia que a

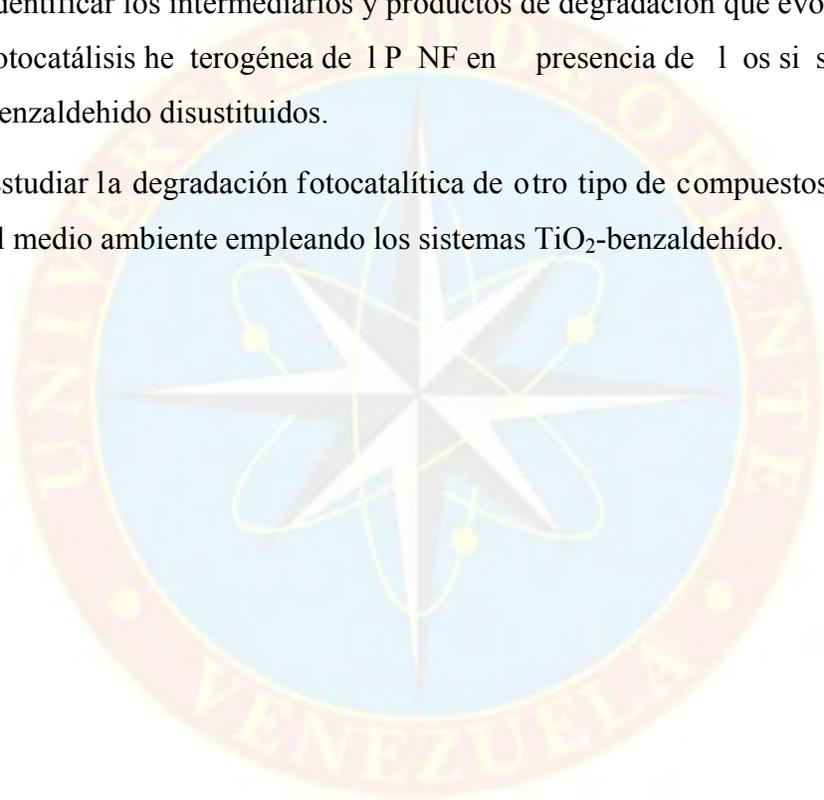
mayor cantidad de sustituyentes hidroxilo en el benzaldehído, más elevado será la magnitud del producto de las constantes ($k \cdot K_{L-H}$).

- Los espectros UV/Visible por reflectancia difusa muestran un desplazamiento ipsocrómico de los sistemas modificados con benzaldehídos de sustituidos con respecto al TiO_2 solo (anatasa).



RECOMENDACIONES

- Caracterizar la superficie de los sistemas TiO_2 -benzaldehído sustituidos mediante ^{13}C RMN de estado sólidos.
- Caracterizar la superficie de los sistemas TiO_2 -benzaldehído sustituidos mediante la técnica FTIR-ATR.
- Identificar los intermediarios y productos de degradación que evolucionan en la fotocatalisis heterogénea de $IPNF$ en presencia de los sistemas TiO_2 -benzaldehído sustituidos.
- Estudiar la degradación fotocatalítica de otro tipo de compuestos nocivos para el medio ambiente empleando los sistemas TiO_2 -benzaldehído.



BIBLIOGRAFIAS

1. Haas, R. Hazardous and Industrial Waste treatment. Prentice Hall. 1995.
2. Kamat, P. 1993. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. *Chem. Rev.* 93: 267-300.
3. Gratzel, M. Energy Resources through Photochemistry and catalysis Academic Press: New York (1983).
4. Mills, A.; Le Hunte, S. 1997. An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A.* 108: 1-35.
5. Domenech, X; Jardím, W; Litter, M. Procesos Avanzados de Oxidación Para la Eliminación de Contaminantes. Buenos Aires. 2001. Cap. 1.
6. Herrmann, J . 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today.* 53:115-129.
7. Chen, H; Zahraa, O; Bouchy, M . 1997. Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108:37-44.
8. Stafford, U.; Gray, K.; Kamat, P.; Varma, A. 1993. An in situ diffuse reflectance FTIR investigation of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on a TiO₂ powder surface. *Chem. Phys. Lett.* 205: 55-61.
9. Turchi, S.; Ollis, D . 1990. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *J. Cat.* 122: 178-192.
10. Gregg, S.; Sing, K. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press. 1982.

11. Hines, A.; Maddox, R. Mass transfer, fundamentals and applications. Prentice-Hall. 1985.
12. Masel, R. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Wiley-Interscience publication. 1996.
13. Shaw, D. Introduction of colloid and surface chemistry. Butterworths. 1966.
14. Gasser, R. An Introduction to chemisorptions and catalysis by metals. Oxford Science Publication. 1987.
15. Peña, M.; Montaner, A. Química Física. Editorial Alambra. 1976.
16. Hamdaoui, O.; Noffrechoux, E. 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols on to granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *J. Hazard. Mat.* 147: 381-394.
17. Adamson, A. Physical chemistry of surfaces. Wiley- Interscience publication. 1997.
18. Treybal, R. Mass Transfer operations. McGraw-Hill. 1981.
19. Gerischer, H.; Willig, F. 1976. Reaction of excited dye molecules at electrodes. *Topics in Current Chemistry.* 61: 31-84.
20. Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. 1998. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coord. Chem. Rev.* 177: 347-414.
21. Yu, J.; Xie, Y.; Tang, H.; Zhang, L.; Chan, H.; Zhao, J. 2003. Visible light-assisted bactericidal effect of metalphthalocyanine-sensitized titanium dioxide films. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 156: 235-241.
22. Marcano, D.; Cortes, L. Química Orgánica. Editorial Reverté Venezolana, S.A. 1982.

23. Fox, M.; Whitesell, J. Química Orgánica. Addison Wesley Longman. 2000.
24. Galvez, J.; Rodríguez, S. Tecnologías de Fotocatálisis Solar. Cuadernos monográficos 31.
25. Kamat, P.; Fox, M. 1993. Photosensitization of TiO₂ colloids by Erythrosin B in acetonitrile. *Chem. Phys. Lett.* 102: 379-384.
26. Boehncke, A.; Koennecker, G.; Mangelsdorf, I.; Wibbertmann, A. 2000. Mononitrophenols. Concise International Chemical Assessment Document 20. pp.1 - 39. 2000.
27. Booth, G. Nitro compounds, aromatic. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim, VCH VerlagsgmbH. Vol. A17. pp. 411-455. 1991.
28. Dieckmann, M.; Gray, K. 1996. A comparison of the degradation of 4-nitrophenol via direct and sensitized photocatalysis in TiO₂ slurries. *Water Research.* 30 (5): 1169-1183.
29. Li, S.; Zheng, F.; Liu, X.; Wu, F.; Deng, J. 2005. Photocatalytic degradation of p-nitrophenol on nanometer size titanium dioxide surface modified with 5-sulfosalicylic acid. *Chemosphere.* 61: 589-594.
30. Vargas, R. Estudio cinético de la degradación fotocatalítica de dibenzotiofeno y triton x-100 usando simulación solar y TiO₂ como catalizador. Trabajo de grado. USB, 2007.
31. Ortega, N. Estudio cinético de la degradación fotocatalítica de un compuesto orgánico modelo utilizando TiO₂ modificado con aldehídos insaturados. Trabajo de maestría. USB, 2008.
32. Araujo, P.; Morando, P.; Blesa, M. 2005. Interaction of Catechol and Gallic acid with titanium dioxide in aqueous suspensions. 1. Equilibrium studies. *Langmuir.* 21: 3470-3474.

33. Jancovic, I.; Sponjic, Z. 2009. Surface modification of colloidal TiO₂ nanoparticles with bidentate benzene derivatives. *J. Phys. Chem. C*.113: 12645-12652.
34. Tunesi, S.; Anderson, M. 2006. Surface effects in photochemistry: an in situ cylindrical internal reflection-fourier transform infrared investigation of the effect of ring substituents on chemisorption onto TiO₂ ceramic membranes. *Langmuir*. 8: 487-495.
35. Lopez, T.; Sanchez, E.; Bosch, P.; Meas, Y. and R. Gomez, R. 1992. FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of TiO₂ sol-gel. *Materials Chemistry and Physics*. 32: 141-152.



HOJAS METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 1/6

Título	EVALUACION DE LA DEGRADACION FOTOCATALITICA DEL <i>p</i> -NITROFENOL SOBRE LA SUPERFICIE MODIFICADA DE TiO_2 CON BENZALDEHIDO DISUSTITUIDOS
Subtitulo	

El Título es requerido. El subtítulo o título alternativo es opcional.

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Rivas R. Carlos F.	CVLAC	13.941.126
	e-mail	carlosfrivas@gmail.com
	e-mail	

Se requiere por lo menos los apellidos y nombres de un autor. El formato para escribir los apellidos y nombres es: "Apellido1 InicialApellido2., Nombre1 InicialNombre2". Si el autor esta registrado en el sistema CVLAC, se anota el código respectivo (para ciudadanos venezolanos dicho código coincide con el numero de la Cedula de Identidad). El campo e-mail es completamente opcional y depende de la voluntad de los autores.

Palabras o frases claves:

Fotodegradacion
TiO_2
<i>p</i> -nitrofenol

El representante de la subcomisión de tesis solicitará a los miembros del jurado la lista de las palabras claves. Deben indicarse por lo menos cuatro (4) palabras clave.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Tecnología y Ciencias aplicadas	Química aplicada

Resumen (Abstract):

La superficie del TiO_2 fue modificada al colocarla en contacto con soluciones saturadas de benzaldehídos disustituidos. Se utilizó el 3,4-dihidroxibenzaldehído (DHBA), el 3-hidroxi-4-metoxibenzaldehído (HMBA) y el 3,4-dimetoxibenzaldehído (DMBA). La adsorción de los aldehídos DHBA, HMBA y DMBA sobre el TiO_2 se ajustó a los modelos de adsorción propuestos por Langmuir y Freundlich. De estos modelos de adsorción el que mejor se ajusta es el de Langmuir. Luego de la modificación, los nuevos catalizadores fueron probados en la degradación del *p*-nitrofenol (PNF). La fotodegradación del PNF en presencia del sistema TiO_2 y TiO_2 -modificado se vieron favorecidas a pH básico (pH 10); el porcentaje de conversión, del TiO_2 -sin modificar fue mayor que en los sistemas modificados. Se obtuvo un 87,92 % de conversión para el TiO_2 -sin modificar en comparación con un 84,43% para TiO_2 -DHBA, un 76,21% para el TiO_2 -HMBA y un 70,61% para el TiO_2 -DMBA. Los valores obtenidos de las constantes de velocidad, indica que las constantes cinéticas de los sistemas TiO_2 -modificados se incrementan a medida que aumentamos el pH. En medio alcalino el catalizador TiO_2 -DHBA obtuvo un porcentaje de degradación del *p*-nitrofenol comparable al TiO_2 . Este resultado sugiere que la posible adsorción vía acetal de los aldehídos. Para soluciones neutra y ácida, resultó que el TiO_2 sin modificar presenta los más altos valores de las constantes de velocidad observadas (K_{obs}). A estos pH (ácido y neutro) la tendencia de los sistemas modificados siguieron el siguiente orden de magnitud para sus K_{obs} : TiO_2 -DHBA > TiO_2 -HMBA > TiO_2 -DMBA. La degradación fotocatalítica del PNF sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para los sistemas TiO_2 evaluados a pH básico. Se determinó que los catalizadores modificados mostraron tener mayores valores que el TiO_2 sin modificar cuando se comparan en función de k . Por ejemplo: TiO_2 ($k = 0,5288 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$), TiO_2 -DHBA ($k = 1,5337 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$) y TiO_2 -HMBA ($k = 1,4993 \text{ mg/L}\cdot\text{min}$). Sin embargo cuando se compara en función de $k \cdot K_{L-H}$ (min^{-1}) se observó que el TiO_2 -sin modificar presenta la constante más alta ($0,0138 \text{ min}^{-1}$), seguido de la TiO_2 -DHBA ($0,0133 \text{ min}^{-1}$); a medida que se va reemplazando en el benzaldehído los grupos hidroxilo por metoxi, el producto $k \cdot K_{L-H}$ va disminuyendo su magnitud. Utilizando la espectroscopia UV/Visible por reflectancia difusa se encontró un desplazamiento ipsocrómico de los sistemas modificados con benzaldehídos disustituidos con respecto al TiO_2 solo (anatasa).

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail				
González Mario	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC				
	e-mail				
	e-mail				
Isernia Luis	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC				
	e-mail				
	e-mail				
Tovar Zacaria	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC				
	e-mail				
	e-mail				
Bolívar Rosmel	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC				
	e-mail				
	e-mail				

Se requiere por lo menos los apellidos y nombres del tutor y los otros dos (2) jurados. El formato para escribir los apellidos y nombres es: "Apellido1 InicialApellido2., Nombre1 InicialNombre2". Si el autor es tar registrado en el sistema CVLAC, se a nota el código respectivo (para ciudadanos venezolanos dicho código coincide con el número de la Cedula de Identidad). El campo e-mail es completamente opcional y depende de la voluntad de los autores. La codificación del Rol es: CA = Coautor, AS = Asesor, TU = Tutor, JU = Jurado.

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2011	05	09

Fecha en formato ISO (AAAA-MM-DD). Ej: 2005-03-18. El dato fecha es requerido.

Lenguaje: spa Requerido. Lenguaje del texto discutido y aprobado, codificado usando ISO 639-2. El código para español o castellano es spa. El código para inglés es en. Si el lenguaje se especifica, se asume que es el inglés (en).

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
RIVAS CARLOS.doc	Application Word 2003-2007

Caracteres permitidos en los nombres de los archivos: **A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 _ - .**

Alcance:

Espacial: _____ (opcional)

Temporal: _____ (opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Profesor Agregado

Dato requerido. Ejs: Licenciado en Matemáticas, Magister Scientiarum en Biología Pesquera, Profesor Asociado, Administrativo III, etc

Nivel Asociado con el Trabajo: Profesor Agregado

Dato requerido. Ejs: Licenciatura, Magister, Doctorado, Postdoctorado, etc.

Área de Estudio:

Tecnología ciencias aplicadas

Usualmente es el nombre del programa o departamento.

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente

Si como producto de convenciones, otras instituciones además de la Universidad de Oriente, avalan el título o grado obtenido, el nombre de estas instituciones debe incluirse aquí.

Hoja de metadatos para tesis y trabajos de Ascenso- 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CU Nº 0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC Nº 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI - 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLANOS CUNVELO
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/manuja

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso - 6/6

Derechos:

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicado CU-034-2009): “Los Trabajos de Grado son de exclusiva propiedad de la Universidad, y solo podrán ser utilizados a otros fines, con el consentimiento del Consejo de Núcleo Respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario, para su autorización.”



Carlos Rivas

Rivas R., Carlos F.

AUTOR