

ADSORCIÓN DE ALDEHÍDOS INSATURADOS SOBRE TiO₂

ADSORPTION OF UNSATURATED ALDEHYDES ON TiO₂

Natalia Ortega¹ y Oswaldo Núñez²

(1) Universidad Central de Venezuela, Centro de Microscopía Electrónica "Dr Mitsuo Ogura",
Caracas 1041 - Venezuela

(2) Universidad Simón Bolívar, Departamento de Procesos y Sistemas, A.P. 89000, Valle de Sartenejas,
Baruta, Edo. Miranda - Venezuela
(e-mail: onunez@usb.ve; nataliaorteg@gmail.com)

Recibido: 25/01/2011 - Evaluado: 07/04/2011 - Aceptado: 19/05/2011

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la adsorción de aldehídos insaturados sobre la superficie del TiO₂. Para evaluar su eficiencia como catalizador, se realizaron experimentos de fotocatalisis heterogénea de p-nitrofenol (PNF) y una muestra proveniente de efluentes industriales. Se empleó un simulador solar y cuatro sistemas de TiO₂: el TiO₂-sólo (sin modificar) y los sistemas TiO₂-dienal constituidos por la adsorción química de 2,4 hexadienal, 2,4 heptadienal y el trans-cinamaldehído sobre la superficie del TiO₂. La adsorción de los aldehídos insaturados sobre el TiO₂ se cuantificó empleando los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich. Se evaluó la influencia del pH en los sistemas TiO₂-dienal y su efecto en la degradación fotocatalítica del PNF. En condiciones básicas, la constante de velocidad del PNF es mayor al emplear los sistemas TiO₂-dienal en comparación con el TiO₂-sólo, mientras que en condiciones ácidas se encontró la tendencia opuesta. El sistema TiO₂-cina resultó ser el fotocatalizador de mayor eficiencia.

ABSTRACT

In this work, the unsaturated aldehydes adsorption on TiO₂ surface was studied. To test their efficiency as catalyst, experiments on heterogeneous photocatalysis of p-nitrophenol (PNP) and a sample obtained from an oil industry effluent were carried out using a solar simulator and modified-TiO₂ systems. The systems of TiO₂ used were: TiO₂ pure (without modifying) and TiO₂-dienal systems constituted by the chemical adsorption of 2,4 hexadienal, 2,4 heptadienal and trans-cinamaldehyde on the surface of the TiO₂. Adsorptions were well adjusted according to Langmuir and Freundlich isotherm. Also we evaluated the influence of pH in the systems TiO₂-dienal and its effect in the photocatalytic degradation of PNP. In basic conditions, the rate constant of the PNP was larger in presence of the TiO₂-dienal systems when compared to the TiO₂ pure, whereas in acid conditions we found the opposite tendency. The system TiO₂-cina turned out to be the photocatalyst of better efficiency of the photocatalysis process.

Palabras clave: degradación fotocatalítica; isothermas de adsorción; TiO₂ modificado; p-nitrofenol
Keywords: photocatalytic degradation; adsorption isotherms; modified TiO₂; p-nitrophenol

INTRODUCCIÓN

La contaminación de efluentes naturales se ha convertido en uno de los principales problemas sociales a nivel mundial. Numerosos compuestos orgánicos de elevada toxicidad, generados principalmente por descargas industriales, se encuentran presentes en los cuerpos de agua lo que trae como consecuencia un progresivo deterioro ambiental. Existen muchos procesos o tecnologías que han sido propuestos para eliminar o reducir compuestos peligrosos. Particularmente las reacciones fotocatalíticas empleando un semiconductor (TiO_2) como catalizador (Gaya y Abdullah, 2008; Malato et al., 2009; Chong et al., 2010), han despertado gran interés en el ámbito científico, debido a su potencial aplicación en la mineralización completa de compuestos orgánicos presentes en efluentes contaminados (Kamat, 1993; Mills y Le Hunte, 1997).

En los procesos de fotocatalisis heterogénea, las reacciones y por ende las transformaciones moleculares se llevan a cabo en la superficie de un semiconductor. Por ejemplo, el TiO_2 participa directamente en las reacciones fotoquímicas al absorber un fotón y transferir la carga a una molécula adsorbida. Esta es una de las razones por la cual tanto la superficie como las propiedades intrínsecas del semiconductor juegan un papel importante en la trayectoria de las reacciones fotocatalíticas (Kamat, 1993). De hecho, muchos autores indican que la adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie del TiO_2 constituye un requisito fundamental para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico (Chen et al., 1997; Stafford et al., 1993).

Dependiendo del grado de recubrimiento de los compuestos orgánicos sobre el TiO_2 se obtienen diferentes formas de adsorción. En una publicación (El-Maazawi et al., 2000) se realizó un estudio *in situ* por FTIR de la adsorción y oxidación fotocatalítica de la acetona sobre el TiO_2 . En dicho estudio los autores reportaron dos comportamientos de adsorción: (i) a bajo grado de recubrimiento, el espectro de FTIR mostró las bandas características de la acetona; (ii) al aumentar el grado de recubrimiento de la acetona los espectros mostraron el 4-metil-3-peten-2-ona y agua producto de una condensación aldólica. Dependiendo del grado de recubrimiento de la acetona, adsorción de agua, presión de oxígeno plantearon varios mecanismos para la fotooxidación de la acetona donde involucra las especie O^- u OH^- .

Siguiendo ésta línea de investigación, algunos autores (Raskó y Kiss, 2005) emplearon un aldehído (acetaldehído) para realizar estudios de adsorción sobre TiO_2 , CeO_2 y Al_2O_3 . Igualmente, encontraron dos posibles formas de adsorción: (i) mediante la formación de puentes de hidrógeno con los OH presentes en los óxidos; (ii) mediante los pares de electrones del oxígeno y los sitios Lewis de la superficie. Ambas formas de adsorción transforman el acetaldehído en crotonaldehído mediante aldolización en la superficie. Empleando el mismo aldehído, otros autores (Singh et al., 2008) obtuvieron mediante IR vibraciones características que evidencian la condensación aldólica que ocurre en la superficie del TiO_2 .

Por el contrario, otros estudios (Turchi y Ollis, 1990) indican que es posible que las reacciones de oxidación y reducción no se lleven a cabo en la superficie del TiO_2 sino en el seno de la solución, donde los compuestos orgánicos no se encuentran adsorbidos.

Por otro lado, el desarrollo de semiconductores con mejores propiedades fotocatalíticas, se puede lograr mediante la adsorción de moléculas orgánicas en la superficie del TiO_2 .

En vías de mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 muchos investigadores se han preocupado en adsorber diferentes tipos de moléculas orgánicas, especialmente colorantes; eritrosin B (Liang et al., 1983) y el eosin Y (Fessenden y Kamat, 1986), rosa bengal (Ross et al., 1994), entre otros, sobre su superficie con el fin de aumentar la respuesta espectral del TiO_2 . Sin embargo, 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.

Al respecto en la Universidad Simón Bolívar (Vargas, 2007) de Venezuela, se estudió la adsorción de un aldehído insaturado (3,4 dihidroxibenzaldehído) sobre la superficie del TiO_2 . Esta adsorción se llevó a cabo en medio ácido, en aras de obtener la forma acetal anclada en la superficie del TiO_2 y se investigó la influencia del TiO_2 -modificado sobre la degradación del dibenzotiofeno (DBT) y el Triton X-100. En el estudio se reportó un aumento en la velocidad de degradación fotocatalítica del DBT, por lo cual los autores proponen que el aldehído adsorbido es capaz de deslocalizar un e^- fotogenerado que se encuentre en la banda de conducción, suprimiendo la recombinación de los pares e^-/h^+ . Sin embargo, para el Tritón X-100 la velocidad de degradación fotocatalítica disminuyó considerablemente en comparación al TiO_2 sin modificar. Esta diferencia en comportamiento entre los dos sustratos ha sido explicada argumentando que el aldehído adsorbido disminuye los centros activos del catalizador y por ende la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea.

Siguiendo esta línea de investigación, el objetivo del presente trabajo se enfocó en estudiar el proceso de adsorción de aldehídos insaturados sobre la superficie del TiO_2 y cómo influyen éstas moléculas adheridas, en la eficiencia de los procesos de fotocatalisis heterogénea del p-nitrofenol y de una muestra proveniente de un efluente industrial.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Experimentos de Adsorción

Los experimentos de adsorción se realizaron en ausencia de luz, empleando suspensiones acuosas de 2,4 hexadienal, 2,4 heptadienal y trans-cinamaldehído en 0,1 g de TiO_2 bajo la fase anatasa.

La adsorción de estas moléculas sobre la superficie del TiO_2 se realizó bajo agitación continua a una temperatura de 22 °C por 24 horas. Una vez alcanzada la concentración de equilibrio se monitoreó el cambio de la concentración de cada aldehído insaturado mediante espectroscopia UV/visible. La cantidad adsorbida sobre el TiO_2 de cada aldehído insaturado se cuantificó empleando la isoterma de Langmuir y la de Freundlich.

Preparación de los sistemas TiO_2 -dienal

Una vez elaboradas las isotermas de adsorción se procedió a preparar los sólidos de TiO_2 modificados con los aldehídos insaturados. Para ello se colocó 0.6 g. de TiO_2 sólo con 600 mL de solución de 2,4 hexadienal a pH 3 por un periodo de 24 horas. Culminado este tiempo, se ajustó a pH neutro y se separó el sólido de la solución. Se dejó secar y se empleó en las degradaciones fotocatalíticas del p-nitrofenol (PNF) y de la muestra proveniente de un efluente industrial. Este procedimiento se repitió para el 2,4 heptadienal y para el trans-cinamaldehído. De esta manera se obtuvieron los sistemas TiO_2 -dienal (TiO_2 -hexa, TiO_2 -hepta y TiO_2 -cina).

Degradaciones Fotocatalíticas

Los experimentos de degradación fotocatalítica se realizaron en un reactor cilíndrico de vidrio a una temperatura de 22 °C. Se empleó 0,5 L de solución (PNF o la muestra proveniente de un efluente industrial) y 0,5 g de TiO_2 -sólo (sin modificar) y los nuevos sistemas TiO_2 -dienal.

Para garantizar el contacto de cada semiconductor con la solución se empleó agitación magnética continua. Se irradió con luz UV empleando un Simulador Solar provisto de una lámpara de Xenón de 1000 W con radiación UV-B y UV-A en el rango entre 290 y 400 nm. Cada reacción duró aproximadamente 2 horas y 30 minutos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Adsorción

Los aldehídos reaccionan con alcoholes (R-OH) para formar acetales en una reacción catalizada por ácido. Tomando esto en cuenta y considerando que la superficie del TiO_2 en solución acuosa se encuentra hidratada y

por tanto hidroxilada (Ti-OH = R-OH), se realizó la adsorción de aldehídos insaturados sobre la superficie del TiO₂. Específicamente se estudió la adsorción química vía acetal del 2,4 hexadienal, 2,4 heptadienal y el trans-cinamaldehído sobre la superficie del TiO₂ en medio ácido. La Figura 1 muestra el posible anclaje del acetal, obtenido a partir de los aldehídos insaturados de estudio, sobre la superficie del TiO₂. Una vez obtenidos los sistemas TiO₂-dienal en suspensiones ácidas, se ajustó a pH básico, ya que bajo estas condiciones el acetal es estable, impidiendo que la forma acetal se regrese a aldehído (se devuelva el equilibrio).

El proceso de adsorción se cuantificó mediante la elaboración de isothermas de adsorción con el fin de obtener la cantidad de aldehídos insaturados (adsorbato) que se acumula sobre el TiO₂ (adsorbente). Para efectos de este trabajo se emplearon dos modelos matemáticos (Langmuir y Freundlich) para describir los procesos de adsorción.

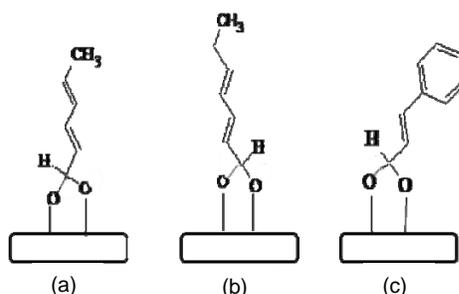


Fig. 1: Anclaje vía acetal sobre la superficie del TiO₂ de a) 2,4 hexadienal b) 2,4 heptadienal y c) trans-cinamaldehído

Isotermas de Adsorción- Modelo Langmuir

Este modelo supone que: (a) la superficie es homogénea (b) tiene un número específico donde se puede adsorber una molécula, es decir, cuando todos los sitios están ocupados no es posible que continúe la adsorción (el sistema se satura), (c) el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento (d) todos los sitios son equivalentes y la energía de las moléculas adsorbidas es independiente de la presencia de otras moléculas.

La isoterma de Langmuir se puede describir mediante la ecuación 1 que indica la cantidad adsorbida (X) de aldehído por gramo de TiO₂.

$$X = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \tag{1}$$

donde K_L es la constante de equilibrio y C es la concentración en el equilibrio de adsorción (Hines y Madox, 1985).

Las Figuras 2, 3 y 4 ilustran las isotermas de Langmuir de los aldehídos insaturados empleados en este estudio.

Las isotermas de adsorción presentadas en las figuras 2, 3 y 4, 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 aldehídos insaturados están interaccionando químicamente con todos los sitios activos del TiO₂ de tal forma que ocurre la saturación del catalizador.

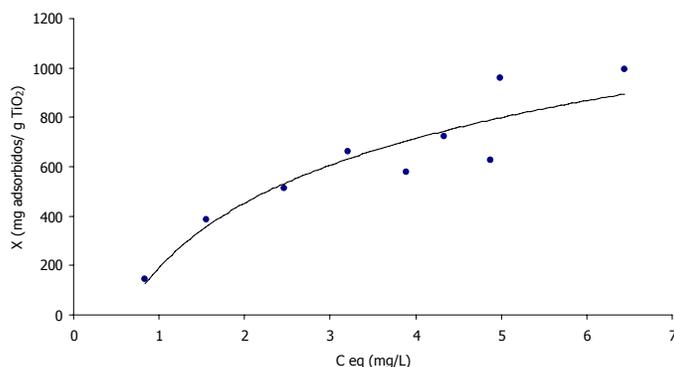


Fig. 2: Isotherma de adsorción del 2,4 hexadienal a pH 3,5. Modelo Langmuir

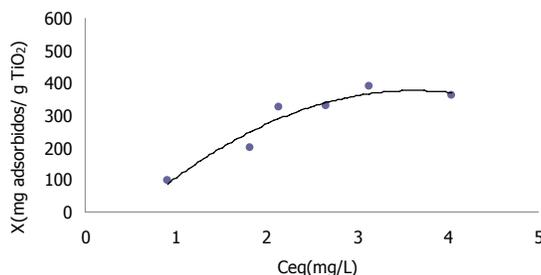


Fig. 3: Isotherma de adsorción del 2,4 heptadienal a pH 3,5. Modelo Langmuir

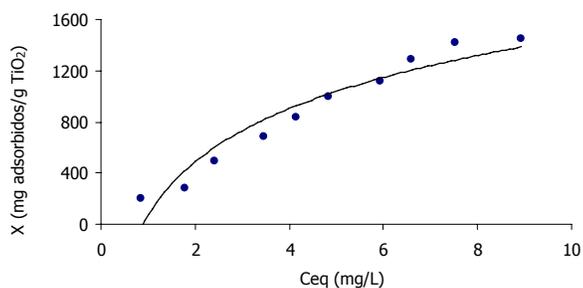


Fig. 4: Isotherma de adsorción del trans-cinamaldehído a pH 3,5. Modelo Langmuir

Isotherma de Adsorción - Modelo de Freundlich

Entre los inconvenientes del modelo de Langmuir se encuentra suponer que el calor de adsorción es independiente del grado de recubrimiento además de suponer que la adsorción se limita a la formación de una monocapa (superficie homogénea) (Gasser, 1987).

Sin embargo, debido a que la mayoría de las superficies son heterogéneas, existen múltiples sitios disponibles para la adsorción, es decir, el calor de adsorción varía entre un sitio y otro (Adamson, 1997). Una de las

isotermas de adsorción para superficies heterogéneas es la Isoterma de Freundlich, la cual se expresa según la ecuación 2.

$$q = K_f * C^{(1/n)} \tag{2}$$

donde q es la cantidad adsorbida por unidad en peso de adsorbente, Kf es una constante indicativa de la capacidad de adsorción del adsorbente, C es la concentración de adsorbato y n es una constante indicativa de la intensidad de adsorción, la cual está restringida a valores mayores que la unidad. Un rango de n entre 2 y 10 representa una buena intensidad de adsorción, entre 1-2 la intensidad es moderada y valores menores a 1 son característicos de una adsorción débil (Treybal, 1981).

La ecuación 3 permite modelar el equilibrio de adsorción bajo su forma logarítmica, donde la representación gráfica del log q versus log C dará una línea recta cuyo intercepto es igual al log Kf y cuya pendiente es 1/n.

$$\log(q) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C \tag{3}$$

El modelo de Freundlich fue empleado para analizar el equilibrio de adsorción sobre la superficie del TiO₂ de los tres aldehídos insaturados. Para ello, se utilizó el ajuste descrito por la ecuación (3).

Las Figuras 5, 6 y 7 ilustran las isotermas de adsorción según el modelo propuesto por Freundlich, donde la linealidad de los datos de los tres aldehídos insaturados se ajustan a este modelo de adsorción.

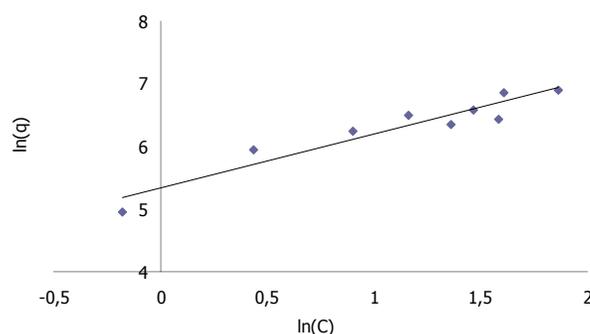


Fig. 5: Isoterma de adsorción del 2,4 hexadienal. Modelo Freundlich

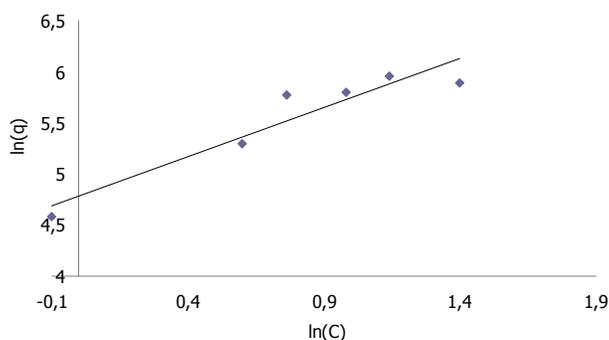


Fig. 6: Isoterma de adsorción del 2,4 heptadienal. Modelo Freundlich

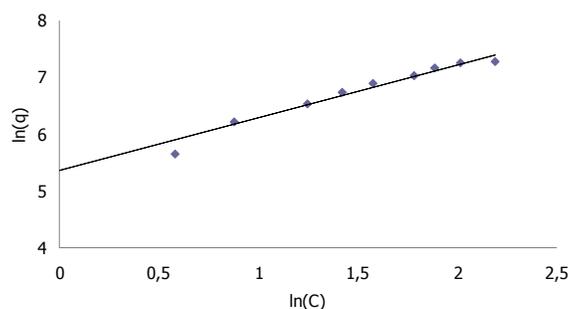


Fig. 7: Isoterma de adsorción del trans-cinamaldehído. Modelo Freundlich

Los parámetros que permiten describir las isotermas de adsorción de los aldehídos insaturados, se encuentran resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de Langmuir y Freundlich

Aldehído	Langmuir		Freundlich		
	Xm (mg ads/g. TiO ₂)	K _L (L/mg)	n	Kf (L/mg)	R ²
Hexadienal	434,7	1,438	1,04	119	0,90
heptadienal	1428,6	0,241	1,17	208	0,89
Trans-cinamaldehído	5000,0	0.045	1,07	223	0,98

De la Tabla 1 se desprenden los valores de K_L, Xm, n, Kf y R² (Freundlich). La constante de adsorción obtenida por Langmuir del 2,4 hexadienal, es mucho mayor que la obtenida para el 2,4 heptadienal y ésta a su vez, es mayor a la obtenida para el trans-cinamaldehído.

Por el contrario, el parámetro correspondiente a la capacidad máxima de la monocapa (Xm), sigue una tendencia inversa donde el trans-cinamaldehído puede adsorberse en mayor cantidad sobre el TiO₂ en comparación con el 2,4 heptadienal, el cual se adsorbe en mayor proporción sobre el TiO₂ que el 2,4 hexadienal. El comportamiento observado se ajusta perfectamente al descrito por la ecuación (1).

En cuanto a la constante de Freundlich Kf, se obtuvo que la capacidad de adsorción del 2,4 hexadienal es menor que para 2,4 heptadienal y esta a su vez es menor que la obtenida para el trans-cinamaldehído.

El parámetro n obtenido por las isotermas de Freundlich para el 2,4 hexadienal, el 2,4 heptadienal y el trans-cinamaldehído arrojaron datos cercanos a la unidad. Como ya se explicó anteriormente, 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 insaturados sobre el TiO₂ es débil. Es importante señalar que el hecho de que los valores de n sean cercanos a la unidad sugiere que todos los sitios son equivalentes energéticamente (Melián et al., 2007). En consecuencia, la adsorción sobre el TiO₂ de los tres aldehídos insaturados se ajusta mejor al modelo de Langmuir.

Degradación fotocatalítica del p-nitrofenol (PNF)

La degradación fotocatalítica de soluciones acuosas de PNF se llevó a cabo partiendo de una concentración de 18 mg/L y variando el pH de la solución en tres diferentes rangos: pH ácido fijado a 3,5 unidades, a pH igual al pH_{pzc} (pH de carga neutra del catalizador) fijado en 6,0 unidades y a pH básico fijado en 8,0 unidades. Para cada condición de pH se comparó la eficiencia del TiO₂-sólo y los sistemas TiO₂-dienal como fotocatalizador.

Para todas las condiciones de pH el proceso de fotodegradación del PNF se pudo ajustar a una cinética de primer orden según la ecuación 4:

$$-\frac{d[PNF]}{dt} = k_{obs} [PNF] \cong kK[PNF]/(1 + K[PNF]) \tag{4}$$

La Tabla 2 muestra las constantes de velocidad obtenidas para cada pH y cada sistema de TiO₂ empleado en la degradación fotocatalítica del p-nitrofenol.

Los valores obtenidos de las constantes de velocidad, indican que las constantes cinéticas de los sistemas TiO₂-dienal se incrementan a medida que incrementa el pH. Es decir, a pH ácido la constante de velocidad empleando TiO₂-sólo es mayor que al emplear los sistemas TiO₂-dienal, mientras que a pH básico la presencia del TiO₂-sólo inhibe la velocidad de degradación del PNF y se favorece al emplear los sistemas TiO₂-dienal.

Tabla 2: Constantes de velocidad (k_{obs}) para la fotogradación del PNF en función del pH y del sistema TiO₂

Sistemas TiO ₂	Constantes de velocidad k _{obs} (min ⁻¹)		
	pH 3,5	pH 6,0	pH 8,0
TiO ₂ -solo	0,0126	0,009	0,010
TiO ₂ -cina	0,0104	0,010	0,013
TiO ₂ -hexa	0,0078	0,009	0,012
TiO ₂ -hepta	0,0067	0,007	0,012

Este comportamiento se puede explicar considerando el pKa (7,2) del PNF. A pH < pKa el PNF se encuentra como ácido débil y a pH > pKa se encuentra como su base conjugada, es decir cargado negativamente. Adicionalmente, la carga de la superficie del TiO₂ depende del pH. En este sentido, la superficie del TiO₂ será positiva (TiOH₂⁺) a pH < pH_{pzc}, y será negativa (TiO⁻) a pH > pH_{pzc}. En consecuencia, en medio ácido, la interacción entre el TiO₂-sólo y el PNF puede ocurrir por tres vías, con las nubes electrónicas del anillo aromático, o los pares de electrones del grupo -NO₂ o el grupo -OH presente en el PNF. Así, la velocidad observada (k_{obs}=kK, si en la ecuación 4, 1 >> K [PNF]) de degradación aumenta.

Por el contrario, en medio básico, tanto el PNF como el TiO₂ tienen la misma carga, lo que trae como resultado una importante repulsión electrostática entre ambos. Esta repulsión disminuye la probabilidad de que especies activas como el radical hidroxilo se acerquen al PNF lo que se traduce en una disminución de la velocidad de degradación al emplear el TiO₂-sólo.

La Figura 8 ilustra el posible efecto de interacción y repulsión electrostática entre el PNF y la superficie del TiO₂-sólo.

La tendencia inversa, se obtuvo para el caso de los sistemas TiO₂-dienal. A pH ácido, el posible anclaje acetal no es estable, lo que favorece a un equilibrio desorción-adsorción del aldehído sobre el TiO₂, en consecuencia origina una disminución de los sitios activos del TiO₂ y por ende de la velocidad de degradación. En cambio, a pH básico la velocidad de degradación del PNF aumenta significativamente. 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, ya que de esta manera se reduciría la repulsión electrostática entre el p-nitrofenol y la superficie del TiO₂. 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 los iones OH⁻, generando radicales OH[•] y sean estos los que oxiden a la base conjugada del PNF.

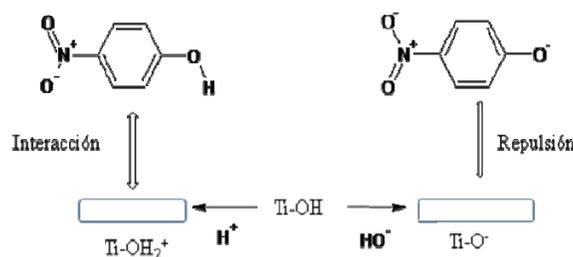


Fig. 8: Equilibrios de cargas del PNF y el TiO₂ en función del pH

En cambio, de fotogenerarse un electrón, es posible que reaccione con el oxígeno presente en el medio y reducirse al radical anión superóxido (O₂⁻) 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 TiO₂ donde son oxidadas por los radicales hidroxilos.

Degradación fotocatalítica de una muestra proveniente de efluentes industriales

Los resultados que se muestran a continuación corresponden a la degradación fotocatalítica de una muestra proveniente de aguas de formación del Estado Barinas, Venezuela. Esta muestra se seleccionó por estar constituida por una gran variedad de compuestos fenólicos, entre los que se puede mencionar el 2,4 dimetilfenol (0,389 mg/L), los isómeros o,m,p-cresol de concentración 1,199 mg/L para el isómero meta y 0,999 mg/L para los isómeros para y orto, trazas (<0,002 mg/L) de 2-nitrofenol, 2,4 diclorofenol, 2,6-diclorofenol, 2,4,6 triclorofenol, entre otros. Para el desarrollo del proceso fotocatalítico de esta muestra se empleó tanto el sistema TiO₂-sólo como el sistema TiO₂-cina

El proceso de fotodegradación de la muestra de aguas de formación se ajustó a una cinética de primer orden. La Figura 9 muestra la disminución de la concentración de fenoles totales en función del tiempo al emplear el sistema TiO₂-sólo y el sistema TiO₂-cina.

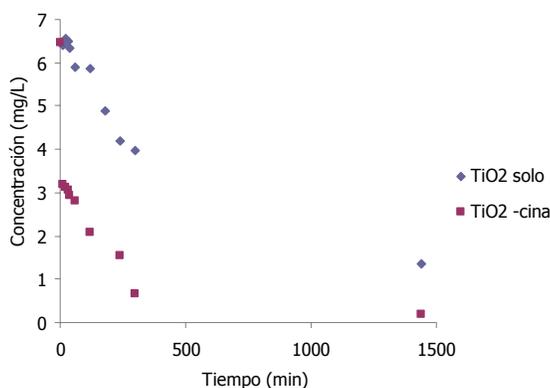


Fig. 9: Variación de la concentración de fenoles totales en la muestra de efluentes industriales empleando el sistema TiO₂-sólo y el sistema TiO₂-cina. Intensidad de radiación promedio 44,95 μW/cm²

Comparando ambos sistemas de TiO₂, es evidente que la degradación de la muestra de efluentes industriales se ve altamente favorecida en presencia del sistema TiO₂-cina. En efecto, durante el periodo de irradiación de 24

horas, se obtuvo un 97,3 % de conversión para el TiO₂-cina en comparación con un 79,2 % de conversión obtenido para el sistema TiO₂-sólo.

Es importante señalar que una vez transcurridas las primeras 3 horas de irradiación, el sistema TiO₂-cina alcanzó un porcentaje de conversión (76,0 %) muy similar al obtenido para 24 horas de irradiación con el sistema TiO₂-sólo.

La Tabla 3 muestra los valores de las constantes cinéticas obtenidas en la degradación fotocatalítica de la muestra procedente de efluentes industriales en presencia de TiO₂-sólo y TiO₂-cina.

Tabla 3: Constantes cinéticas de la degradación fotocatalítica de la muestra de efluentes industriales para TiO₂-sólo y TiO₂-cina

Sistema TiO ₂	k (min ⁻¹)
TiO ₂ -sólo	0,001
TiO ₂ -cina	0,002

Los resultados mostrados en la tabla anterior indican que la constante de velocidad de degradación de la muestra de efluentes industriales es mayor para el sistema TiO₂-cina que la obtenida para el sistema TiO₂-sólo. Este incremento en la constante corrobora los resultados obtenidos para el sustrato modelo (PNF), donde el posible anclaje acetal del trans-cinamaldehído sobre la superficie del TiO₂ mejoró las propiedades fotocatalíticas del mismo, lo que se traduce en un aumento de la eficiencia del proceso fotocatalítico.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir:

- La adsorción de los tres aldehídos insaturados sobre el TiO₂ se ajustan a los modelos de adsorción propuestos por Langmuir y Freundlich. Sin embargo, de estos modelos de adsorción el que mejor ajusta los datos experimentales es el de Langmuir.
- La fotodegradación del PNF en presencia del sistema TiO₂-sólo se ve favorecida a pH ácido, mientras que los sistemas TiO₂-dienal mostraron mejoras significativas a pH básico.
- El sistema TiO₂-cina mostró ser el mejor fotocatalizador a pH básico, aumentando la velocidad de degradación del PNF. De igual forma se encontró que éste sistema aumentó al doble –en comparación al TiO₂-sólo la velocidad de degradación de la muestra del efluente industrial contaminado con fenoles totales.

AGRADECIMIENTOS

Al apoyo de la Unidad de Gestión Ambiental de la Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

REFERENCIAS

1. Adamson, A.W. (1997); Physical chemistry of surfaces. Wiley- Interscience publication, pp. 599-684.
2. Chen, H.Y.; 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.
3. Chong, M.N.; Jin, B.; Chow, C.W.K; Saint, C. (2010): *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*. Water Res.: 44(10), 2997-3027.

4. El-Maazawi, M.; Finken, A.N.; Nair, A.B.; Grassian, V.H. (2000); *Adsorption and Photocatalytic Oxidation of Acetone on TiO₂: An in Situ Transmission FT-IR Study*. Journal of Catalysis: 191, 138–146.
5. Fessenden, R.W.; Kamat, P.V. (1986); *Photosensitized charge injection into TiO₂ particles as studied by microwave absorption*. Chem. Phys. Lett.: 123, 233-238.
6. Gaya, U.I.; Abdullah, A.H. (2008); *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*, J. of Photochem. and Photobiol. C: Photochemistry Reviews: 9, 1–12.
7. Gasser, R.P.H. (1987); *An Introduction to chemisorptions and catalysis by metals*. Oxford Science Publication, pp. 178-197.
8. Hines, A.L.; Maddox, R.N. (1985); *Mass transfer, fundamentals and applications*. Prentice-Hall, 456 p.
9. Kamat, P.V. (1993); *Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces*. Chem. Rev: 93, 267-300.
10. Liang, Y.; Ponte Goncalves, A.M.; Negus, D.K. (1983); *Picosecond Fluorescence Lifetime Measurements on Dyes Adsorbed at Semiconductor and Insulator*. Surfaces J. Phys. Chem.: 87, 1-4.
11. Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P; Maldonado, M.I.; Blanco, J. Gernjak, W. (2009); *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*. Catalysis Today: 147(1), 1-59.
12. Melián, E.P.; González, O.; Araña, J.; Doña Rodríguez, J.M.; Tello, E.; Herrera, J.A. (2007); *Kinetics and adsorption comparative study on the photocatalytic degradation of o-,m- and p-cresol*. Catalysis Today: 129, 256-262.
13. Mills, A.; Le Hunte, S. (1997); *An overview of semiconductor photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol. A: 108, 1-35.
14. Raskó, J.; Kiss, J. (2005); *Adsorption and surface reactions of acetaldehyde on TiO₂, CeO₂ and Al₂O₃*. Applied Catalysis A: General: 287, 252–260.
15. Ross, H.; Bendig, J.; Hecht, S. (1994); *Sensitized photocatalytical oxidation of terbutylazine*. Sol. Energy Mater. Sol. Cells: 33, 475-481.
16. Singh, M.; Zhou, N.; Paul, D. K.; Klabunde, K. J. (2008); *IR spectral evidence of aldol condensation: Acetaldehyde adsorption over TiO₂ surface*, Journal of Catalysis: 260, 371–379.
17. Stafford, U.; Gray, K.A.; Kamat, P.V.; 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.
18. Treybal, R.E. (1981); *Mass Transfer operations*. McGraw-Hill, 590 p.
19. Turchi, S.C.; Ollis, D.F. (1990); *Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack*. Journal of Catalysis: 122, 178-192.
20. Vargas, R. (2007); *Estudio Cinético de la Degradación Fotocatalítica de Dibenzotiofeno y Triton X-100 Usando Simulador Solar y TiO₂ como Catalizador*. Tesis de grado, Ingeniería Química. Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela. Solicitud a través de: www.bib.usb.ve

