

Avances en Ciencias e Ingeniería
E-ISSN: 0718-8706
crojas@exeedu.com
Executive Business School
Chile

López, Damelis; Lozada, Walter; Blanco, Sergio; Durán, Gabriela; Madriz, Lorean; Vargas, Ronald
FOTOCATÁLISIS DE p-NITROFENOL SOBRE PELÍCULAS DE TiO2 NANOESTRUCTURADO
Avances en Ciencias e Ingeniería, vol. 2, núm. 4, 2011, pp. 47-58
Executive Business School
La Serena, Chile

Disponible en: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627684006

Cómo citar el artículo
Número completo
Más información del artículo
Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org
Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

FOTOCATÁLISIS DE p-NITROFENOL SOBRE PELÍCULAS DE TiO_2 NANOESTRUCTURADO

p-NITROPHENOL PHOTOCATALYSIS ON NANOSTRUCTURED TiO_2 FILMS

Damelis López[1], Walter Lozada[1], Sergio Blanco[2], Gabriela Durán[1], Lorean Madriz[1] y Ronald Vargas[1,*]

(1) Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química, Apartado 89000, Caracas 1080a - Venezuela
(2) Fundación Instituto de Ingeniería, Centro de Tecnología de Materiales, Caracas - Venezuela
*autor de contacto (e-mail: ronaldvargas@usb.ve)

Recibido: 15/12/2010 - Evaluado: 07/02/2011 - Aceptado: 10/03/2011

RESUMEN

Se evaluó cinéticamente la actividad fotocatalítica de nanoestructuras de TiO_2 soportadas (nanotubos y nanopartículas) en la degradación de p-nitrofenol. Se compararon los resultados con los obtenidos usando nanopartículas en suspensión y el catalizador como película delgada. Los nanotubos se sinterizaron electroquímicamente anodizando titanio metálico en solución de HF; las nanopartículas se sintetizaron por vía química en microemulsión oxidando $TiCl_4$. La degradación se llevó a cabo en un sistema de reacción del tipo flujo intermitente con recirculación, en presencia de luz UV provista por un simulador solar. Se encontró que ambas nanoestructuras degradan al orgánico eficientemente siguiendo el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood; las nanopartículas soportadas presentan una máxima velocidad de reacción 3.3 veces más rápida que la película delgada; los nanotubos son 2.5 veces más rápidos que las nanopartículas soportadas; y las nanopartículas en suspensión son 1.3 veces más rápidas que los nanotubos.

ABSTRACT

The photocatalytic activity of supported TiO_2 nanostructures (nanotubes and nanoparticles) was evaluated kinetically during the p-nitrophenol oxidation. The results were compared with those obtained using nanoparticles in suspension and a thin film of catalyst respectively. The nanotubes were synthesized electrochemically by titanium anodization in HF electrolyte; the nanoparticles were synthesized in microemulsion by $TiCl_4$ chemical oxidation. The degradation was carried out in a flow reaction system with recirculation in presence of UV light provided by a solar simulator. It was found that both nanostructures degrade the organic matter efficiently following the Langmuir-Hinshelwood kinetic model; supported nanoparticles have a maximum reaction rate of 3.3 times faster than the thin film, the nanotubes are 2.5 times faster than the supported nanoparticles, and nanoparticles in suspension are 1.3 times faster than the nanotubes.

Palabras clave: fotocatálisis; nanoestructuras de TiO_2; p-nitrofenol; tratamiento de aguas
Keywords: photocatalysis; TiO_2 nanostructures; p-nitrophenol; water treatment

INTRODUCCIÓN

La fotocatálisis heterogénea es un proceso que consiste en la absorción directa o indirecta de energía radiante por un sólido; este último generalmente es un óxido metálico semiconductor de banda ancha. Este proceso se basa en la transferencia de carga a través de la interfase formada entre el semiconductor iluminado y una solución acuosa, dicha transferencia es promovida por un campo eléctrico que se forma debido a que en esta interfase existe una densidad local de carga diferente a la existente en el seno de ambas fases (Carp et al., 2004; Hoffmann et al., 1995). Entre los diferentes fotocatalizadores, el TiO_2 presenta una elevada estabilidad química en función de diversas condiciones del medio y al mismo tiempo la absorción de energía solar genera transiciones electrónicas en el ultravioleta cercano, dando como resultado diferentes reacciones de oxidación de muchos compuestos orgánicos promovidas gracias al ataque de los radicales hidroxilos ($HO^{\cdot}$) que se generan (Gaya y Abdullah., 2008; Hoffmann et al., 1995). Al iluminar al TiO_2, un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC) y entonces se dice que se genera una vacante electrónica en la banda de valencia (ecuación 1). En la literatura, dicha vacante electrónica suele denominarse "hueco" (h^+_{BV}). Los huecos pueden reaccionar con el agua o grupos hidroxilo, formando así radicales hidroxilos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador (ecuaciones 2 y 3); también son capaces de oxidar la materia orgánica (R) para formar radicales y posteriormente los radicales hidroxilos son capaces de atacar consecutivamente a la materia orgánica adsorbida en el catalizador (R y P) hasta transformarla en CO_2 y H_2O (ecuación 4). Los electrones en la banda de conducción (e^-_{BC}) suelen reaccionar con el oxígeno disuelto para formar el radical superóxido (ecuación 5) (Gaya y Abdullah., 2008; Carp et al., 2004; Hoffmann et al., 1995).

$$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2[e_{BC}^- + h_{BV}^+] \quad (1)$$

$$h_{BV}^+ + H_2O \rightarrow HO^{\cdot} + H^+ + e^- \quad (2)$$

$$h_{BV}^+ + HO^- \rightarrow HO^{\cdot} + e^- \quad (3)$$

$$h_{BV}^+ + R \rightarrow R^{\cdot +} + e^- + HO^{\cdot} \rightarrow P + HO^{\cdot} \rightarrow\rightarrow\rightarrow xCO_2 + yH_2O \quad (4)$$

$$e_{BC}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot -} \quad (5)$$

Entre los aspectos más importantes que hacen a este proceso susceptible de ser aplicado para el tratamiento de efluentes contaminados se encuentran los siguientes: La oxidación de las sustancias orgánicas tóxicas hasta CO_2 es completa a temperatura ambiente; el proceso es capaz de destruir sustancias peligrosas como dioxinas, bifenilos policlorados, pesticidas, diferentes tipos de aromáticos, etc; las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso; el oxígeno necesario para la reacción se obtiene de la atmósfera; el catalizador TiO_2 es económico, inocuo, puede reutilizarse y la energía necesaria puede ser obtenida directamente del sol (Vargas y Núñez., 2010; Gaya y Abdullah., 2008; Malato et al., 2003).

Típicamente el TiO_2 es usado en aplicaciones ambientales en suspensión y en forma de nanopartículas de elevada área superficial; esto permite una buena transferencia de masa y el contacto directo con grandes cantidades de contaminante (Zlamal et al., 2007; Malato et al., 2002). Sin embargo a nivel práctico, el uso de nanopartículas libres en medio acuoso hace necesario incorporar un proceso de filtración riguroso y/o desestabilización de la suspensión para su posterior separación del medio tratado (Fernández-Ibánez et al., 2003); adicionalmente la agregación de partículas por fenómenos electrostáticos, puede resultar en un aumento de la recombinación de los portadores de carga ($e_{BC}^- + h_{BV}^+$) en el sólido y disminución del área activa para la fotocatálisis (Zlamal et al., 2007; Macak et al., 2007). Estos inconvenientes pueden ser solventados por el uso nanoestructuras del fotocatalizador sobre un soporte; en una condición típica, el área superficial no sería alterada y dependiendo de la naturaleza del nanocatalizador, la flexión de las bandas del semiconductor en la zona de carga espacial se podría controlar. El uso de nanotubos y nanopartículas con al menos una dimensión espacial relativamente inferior a la longitud de la zona de agotamiento del semiconductor, trae como consecuencia una mayor eficiencia de conversión de energía; esto básicamente se debe a que al generar

portadores de carga se disminuye la recombinación total del par electrón-hueco, pues esta dimensión del material es más pequeña que la región de carga espacial que se generaría en un semiconductor macroscópico.

En función de estas ideas, durante los últimos años se ha trabajado en la síntesis de TiO_2 nanoestructurado (nanopartículas, nanotubos y nanofibras) por diferentes técnicas fisicoquímicas, entre las que se encuentran: sol-gel, precipitación química, síntesis hidrotérmica, síntesis electroquímica y síntesis química en microemulsión (Madriz et al., 2011; Quijada., 2010; Macak et al., 2008; Chen y Mao, 2007; Eriksson et al., 2004; Carp et al., 2004). La síntesis electroquímica de nanotubos y la síntesis química en microemulsión de nanopartículas permiten la obtención de materiales con estructuras geométricas bien definidas, altamente ordenadas y dimensiones homogéneas fácilmente controlables (Quijada., 2010; Macak et al., 2008; Eriksson et al., 2004); por tanto el presente trabajo, busca evaluar cinéticamente la actividad fotocatalítica de nanoestructuras de TiO_2 (nanotubos sintetizados electroquímicamente y nanopartículas sintetizadas por vía química en microemulsión) frente a la degradación de un compuesto contaminante modelo como el p-nitrofenol. Se compararon los resultados cinéticos con los obtenidos usando las nanopartículas en suspensión y el catalizador como película delgada. El análisis cinético en términos de un modelo de catálisis heterogénea como el de Langmuir-Hinshelwood (L-H), permitirá comparar las eficiencias de degradación en términos de la máxima velocidad de reacción originada por las interacciones químicas del orgánico con el fotocatalizador.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los siguientes reactivos fueron usados sin purificación previa: p-nitrofenol, $C_6H_5O_3N$, grado síntesis, Merck; titanio, Ti, 99.99%, Aldrich; hidróxido de sodio, NaOH, 99%, Mallinckrodt; ácido fluorhídrico, HF, 35%, Riedel de Haën; ácido sulfúrico, H_2SO_4, 95-97%, Riedel de Haën; ácido clorhídrico, HCl, puriss, Riedel de Haën; n-tetradecano, $C_{14}H_{30}$, 99+%, Merck; dodecil sulfato de sodio (SDS), $C_{12}H_{26}O_4SNa$, 99%, Riedel de Haën; tetracloruro de titanio, $TiCl_4$, 99%, Aldrich; óxido de indio dopado con estaño (ITO), In_2O_3(90%)-SnO_2(10%), ~70 Ω cm, PPG Industries; platino, Pt, 99.99%, Aldrich; etanol, C_2H_6O, 99.9%, Riedel de Haën; agua nanopura, H_2O, 17.7 MΩ cm, Nanopure®.

Como fuente de iluminación durante las degradaciones, se empleó un simulador solar Solar Light Co. modelo LS 1000 UV con una lámpara de xenón de 1000 W; el mismo fue provisto de filtros que garantizan una radiación UV-B y UV-A en la región del espectro igual a 290-400 nm. En cada experimento la intensidad de radiación se determinó con un radiómetro Solar Light Co. modelo PMA2100. Los nanotubos de TiO_2 se sintetizaron electroquímicamente usando una fuente de potencia (KEPCO, modelo BOP1004M). Las nanopartículas de TiO_2 se sintetizaron químicamente en microemulsión. La caracterización de las nanoestructuras formadas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (microscopio PHILIPS 505); difracción de rayos X (CoK; λ=0.179021 nm) y espectroscopía de reflectancia UV-Vis (Espectrómetro de fibra óptica Ocean Optics S1024dw con prueba de reflección 1/4" modelo R200-7-UV/VIS). La concentración del contaminante durante las reacciones se determinó mediante espectroscopía UV-Vis (espectrofotómetro Hewlett Packard, modelo HP8452A). El pH de las soluciones se registró usando un medidor de pH digital (Hanna Instruments, modelo P211). En los experimentos con el fotocatalizador en suspensión, las muestras se sometieron a centrifugación y a microfiltración con membranas Millipore® de 0.22 μm antes de ser analizadas por espectroscopía UV-Vis.

Síntesis y caracterización de las nanoestructuras de TiO_2

Arreglos organizados de nanotubos de TiO_2 se sintetizaron electroquímicamente sobre láminas de titanio (4 cm de largo; 1 mm de espesor; 1 cm de ancho) previamente pulidas mecánicamente con diferentes alúminas hasta un acabado tipo espejo, y se limpiaron químicamente por inmersión en una mezcla etanol-agua empleando un ultrasonido durante 5 min. La síntesis electroquímica consistió en la anodización del titanio metálico en una solución 0.5 % de ácido fluorhídrico (HF) utilizando una malla de platino de alta área superficial como electrodo secundario. El ataque electroquímico se realizó a 20 V durante 120 min; posteriormente la lámina con los nanotubos se sometió a un tratamiento térmico durante 24 h a 450 ºC para definir la estructura cristalina

anatasa. El catalizador como película delgada se sintetizó siguiendo el mismo procedimiento que el de los nanotubos pero usando ácido sulfúrico (H_2SO_4) en lugar de ácido fluorhídrico (HF).

Las partículas de dióxido de titanio se prepararon siguiendo un procedimiento químico en microemulsión (Lee et al., 2005; Madriz et al., 2011); se disolvió 1.0 g del surfactante dodecil sulfato de sodio (SDS) en 2 mL de tetracloruro de titanio estabilizado con ácido clorhídrico y se le añadieron 11 mL de tetradecano, obteniéndose un gel pastoso. Este fue calentado y sometido a ultrasonido para producir las nanopartículas de TiO_2; las cuales se separaron por centrifugación y fueron lavadas con etanol para secarlas a 105 ºC por 12 h y luego calcinarlas a 600 ºC por 3 h. El TiO_2 obtenido fue inmovilizado esparciendo una suspensión de las partículas en etanol sobre tres placas de ITO (4 cm de largo; 1 mm de espesor; 1 cm de ancho) y evaporando el solvente. A estas partículas se le realizó tratamiento térmico a 450 ºC durante 24 h para definir la estructura cristalina anatasa. La carga de TiO_2 añadida se estimó gravimétricamente en 1.6 mg cm^{-2} (14.4 mg).

Las muestras de TiO_2 (nanotubos y nanopartículas) se caracterizaron morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido. Su respuesta espectroscópica se determinó mediante reflectancia UV-Vis; la brecha de banda correspondiente se determinó a través del análisis de Kulbelka-Munk. La estructura cristalina de las nanoestructuras se determinó mediante difracción de rayos X.

Fotodegradación del p-Nitrofenol sobre nanoestructuras de TiO_2

Para realizar la fotocatálisis del p-nitrofenol sobre las nanoestructuras de TiO_2 a escala de laboratorio, se construyó un sistema de reacción en flujo basado en un reactor de ~9 cm^3 de volumen (9 cm de largo x 1 cm de altura x 1 cm de ancho) con su cara superior enfrente del simulador solar y de un material transparente a la radiación UV, el reactor estuvo conectado a un reservorio de 200 mL con agitación magnética donde se cargó la solución del contaminante, la circulación de la solución entre el reservorio/reactor y luego reactor/reservorio fue realizada por una bomba peristáltica (Cole-Parmer Instrumental Company pump, Masterflex Modelo 7518-00 y sistema modelo No. 7553-70). Este tipo de sistema de reacción se conoce como de flujo intermitente con recirculación (Smith, 1986). En cada experimento se degradaron 100 mL de solución del contaminante y antes de encender el simulador solar, la solución se recirculó en el sistema para establecer un patrón de flujo estable junto con el equilibrio de adsorción-desorción del orgánico sobre el TiO_2. La reacción se monitoreó mediante el análisis del espectro de absorción UV-Vis del orgánico en función del tiempo. La intensidad de radiación durante cada experimento se fijó en 30 mW cm^{-2} (incidencia típica de radiación UV en un día soleado en la superficie terrestre) y fue medida con un radiómetro (Malato et al., 2003); la temperatura de reacción se mantuvo constante e igual a 23 ± 1 ºC; el flujo de la solución se estableció en 10 mL s^{-1} y el pH inicial de cada solución se ajustó a 5 unidades (pH<pKa). Para los experimentos en suspensión se emplearon 144 mg L^{-1} (14.4 mg) de catalizador. La fotocatálisis del p-nitrofenol en el sistema de reacción descrito se estudió manteniendo la masa del semiconductor (12.9 – 14.4 mg) pero variando su morfología (nanotubos y nanopartículas soportadas; nanopartículas en suspensión y catalizador como película delgada) y la concentración del orgánico.

Análisis Cinético

Se realizó análisis cinético clásico usando la concentración del p-nitrofenol en función del tiempo durante los diferentes experimentos. Los espectros de absorción UV-Vis durante la reacción tienen la contribución en absorbancia de cada cromóforo existente en el medio acuoso; en la oxidación de fenoles se reporta que el p-nitrofenol se convierte en p-benzoquinona; luego el anillo aromático se abre para generar ácido maleico, el cual reacciona para generar finalmente CO_2, NO_3^- y agua. Considerando estos intermediarios, los espectros se deconvolucionaron en diferentes bandas espectrales usando el software Jandel Peakfit v. 3.0, luego la absorbancia máxima del PNF (318 nm) fue transformada a concentración mediante la ley de Lambert-Beer y su respectivo coeficiente de extinción molar (Vargas et al., 2010). Las constantes de reacción de pseudo primer orden fueron calculadas por ajuste numérico de los gráficos c / c_0 vs. t a una función exponencial. Las velocidades de reacción ($r = - dc / dt$) en los instantes iniciales fueron estimadas mediante la pendiente de un

ajuste lineal de los primeros puntos experimentales de los gráficos c vs. t. Las constantes del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood fueron calculadas a partir de los datos de velocidad de reacción en función de la concentración inicial del orgánico (ajuste lineal de los datos r^{-1} vs. c^{-1}).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización de las nanoestructuras de TiO_2

Las nanoestructuras sintetizadas fueron caracterizadas morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). En la figura 1a se observan los nanotubos de TiO_2 obtenidos electroquímicamente; en líneas generales, se tiene que los nanotubos presentan una distribución uniforme con diámetro aproximadamente igual a 100 nm y espesor de pared ~15 nm; la longitud del tubo se estimó mediante una ecuación empírica reportada en la literatura (Macak et al., 2008), arrojando un valor igual a 1400 nm; y la densidad de tubos se estimó en $1x10^4$ cm^{-2}. Con las dimensiones geométricas y la densidad del semiconductor (3.8 g cm^{-3}) se estimó que 1.4 mg cm^{-2} (12.9 mg) de TiO_2 se encontraron presentes en la película nanoestructurada. En la figura 1b se observan las nanopartículas de TiO_2 obtenidas químicamente en microemulsión; se tienen estructuras constituidas por partículas relativamente pequeñas que se encuentran aglomeradas. Ambas nanoestructuras sintetizadas presentaron estructura cristalina anatasa que se determinó mediante difracción de rayos X (Quijada., 2010). El tamaño promedio de las nanopartículas se determinó a través de la ecuación de Scherrer (Chen y Mao, 2007) arrojando un valor de 30 nm.

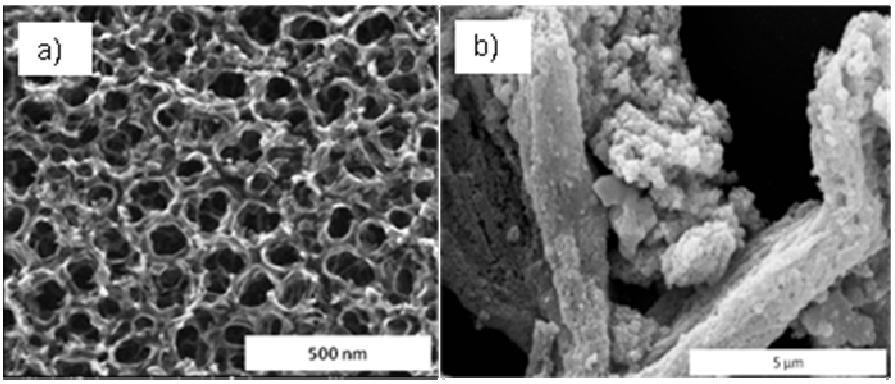


Fig. 1: Microscopía electrónica de barrido del TiO_2 sintetizado. a) Nanotubos sintetizados electroquímicamente; b) Partículas sintetizadas por vía química en microemulsión.

Se determinó la actividad óptica de las nanoestructuras mediante el espectro de reflectancia UV-Vis (figura 2); se observó que el semiconductor sintetizado absorbe radiación UV en longitudes de onda inferiores a 400 nm. Adicionalmente se evaluó la brecha de banda (E_g) del semiconductor a través de la representación espectral de Kubelka-Munk (inset figura 2, ecuación 6) (Song et al., 2009; Rajeshwar; 2002; Hagfeldt y Grätzel; 1995); obteniéndose un valor de 3.3 eV para los nanotubos y de 3.1 eV para las nanopartículas, ambos valores cercanos al reportado para el semiconductor macroscópico TiO_2 en su fase cristalina anatasa (3.2 eV). El exponente de la ecuación 6 (n) está relacionado con el tipo de transición que ocurre en el semiconductor, para transiciones directas se tiene n igual a 1/2 y para transiciones indirectas n es igual a 2 (Hagfeldt y Grätzel; 1995). Para el TiO_2 se reporta transiciones indirectas; por tanto, la brecha de banda se estimó de la relación entre el intercepto y la pendiente de un ajuste lineal del espectro expresado como $(\alpha\, h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$.

$$\alpha h\nu = k'\left(h\nu - E_g\right)^n \tag{6}$$

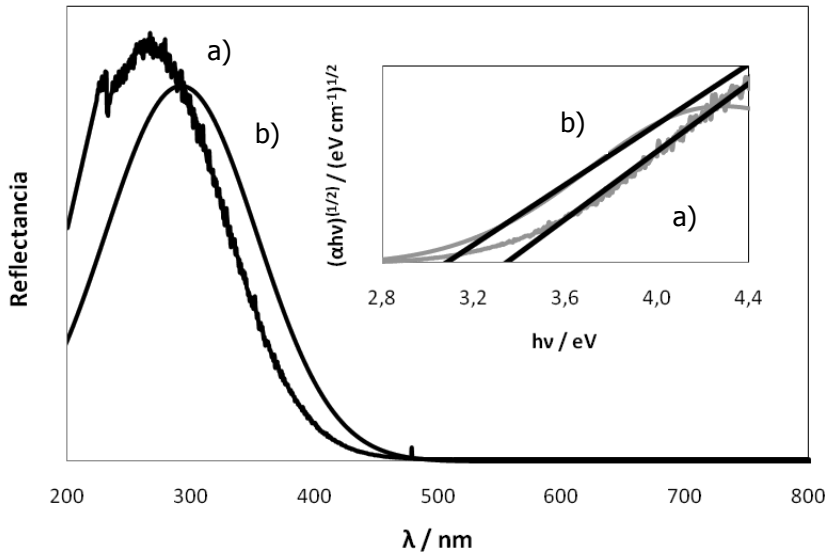


Fig. 2: Espectro de reflectancia UV-Vis del TiO_2 sintetizado. a) Nanotubos sintetizados electroquímicamente; b) Nanopartículas sintetizadas por vía química en microemulsión. Inset: Representación de Kubelka-Munk.

Fotodegradación del p-Nitrofenol sobre nanoestructuras de TiO_2

Se estudió la oxidación fotocatalítica del p-nitrofenol sobre las diferentes nanoestructuras de TiO_2 sintetizadas; en la figura 3 se observan los perfiles de concentración-tiempo que se obtuvieron durante las degradaciones realizadas durante un tiempo de dos horas. Cuando se emplearon las nanoestructuras y no se iluminó el sistema no hubo conversión apreciable del orgánico (0.3 ± 0.6) %. Bajo iluminación se tuvo que al utilizar una película delgada del fotocatalizador, la degradación alcanzó una conversión de (16 ± 2) %; al evaluar las nanopartículas soportadas se obtuvo una degradación de (46 ± 4) %; los nanotubos presentaron un porcentaje de degradación aún superior (78 ± 1) % y las nanopartículas en suspensión degradaron (91 ± 1) % del fenol inicial. Estos resultados fueron corroborados estadísticamente a través de un análisis de varianza (ANOVA), obteniéndose que los porcentajes de degradación de los diferentes sistemas estudiados, se pueden considerar significativamente diferentes en un intervalo de confianza de 95 %, dándole carácter de grupos homogéneos como se puede observar en la figura 4.

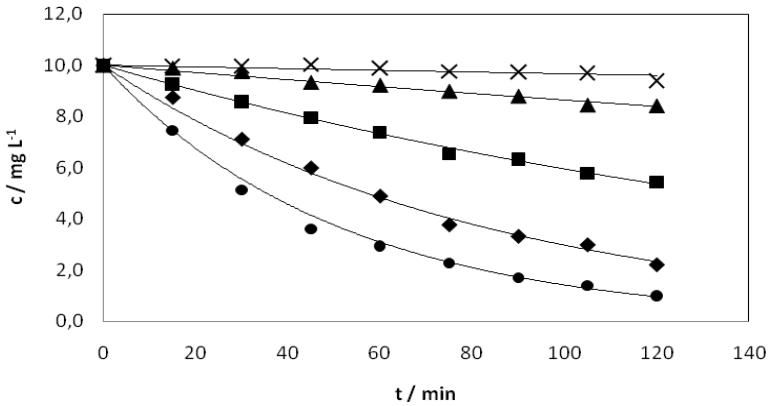


Fig. 3: Degradación de p-nitrofenol (10 mg L^{-1}). (•) Nanopartículas en suspensión; (◆) Nanotubos; (■) Nanopartículas soportadas; (▲) Película delgada; (x) Nanoestructuras sin iluminación; (−) Ajuste exponencial.

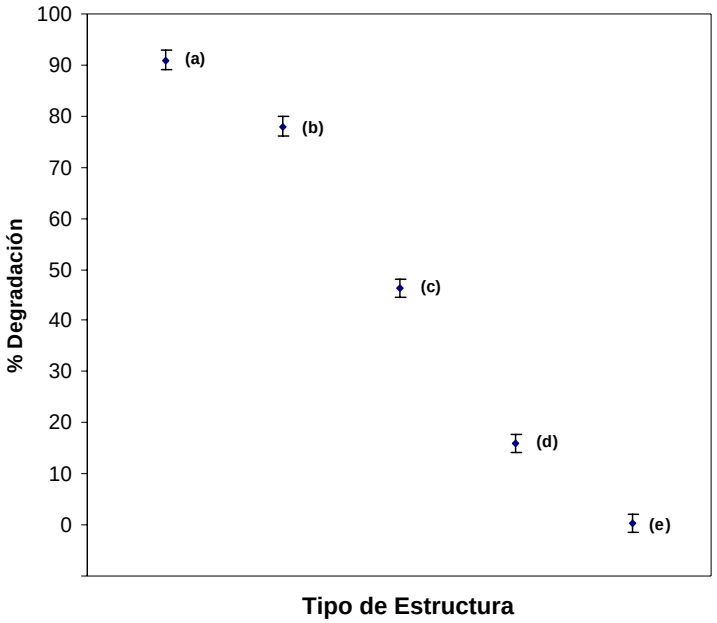


Fig. 4: Porcentaje de degradación de p-nitrofenol (10 mg L^{-1}). (a) Nanopartículas en suspensión; (b) Nanotubos; (c) Nanopartículas soportadas; (d) Película delgada; (e) Nanoestructuras sin iluminación.

Diversos autores (Lee et al., 2005; Liu et al., 2009; Kontos et al., 2009; Song et al., 2009), han considerado la disminución de la concentración de diferentes contaminantes sobre nanoestructuras de TiO_2 soportadas, como un fenómeno cinético de pseudo primer orden (ecuación 7); bajo este criterio se obtuvo que las cinéticas de foto-oxidación del p-nitrofenol, en términos de la constante cinética de pseudo primer orden (k_{app}), siguieron el siguiente orden: nanopartículas en suspensión > nanotubos > nanopartículas soportadas > película delgada. Los valores correspondientes se presentan en la Tabla 1.

$$c = c_0 e^{-k_{app} t} \tag{7}$$

Las nanopartículas en suspensión son altamente eficientes, pues al estar fluidizadas, la catálisis heterogénea se llevó a cabo en todo el volumen de solución irradiado; sin embargo al soportar las partículas se perdió área de contacto con la solución (aglomeración, sinterización y contacto con el soporte base) y la eficiencia disminuyó. Los nanotubos resultaron ser considerablemente eficientes en la degradación del orgánico, pues el área superficial no varió y el espesor de pared de ~15 nm resultó ser una dimensión espacial más pequeña que la zona de agotamiento del semiconductor; por tanto se disminuyó la probabilidad de recombinación total del par electrón-hueco ($e_{BC}^- + h_{BV}^+$), aumentando así, la eficiencia en la oxidación.

Al considerar el efecto de la concentración inicial del orgánico sobre la cinética de la degradación fotocatalítica, se tiene que a medida que la concentración inicial aumenta, el decaimiento exponencial tiende a ser más lento (la constante de pseudo primer orden disminuye). En la figura 5 se presentan los gráficos c / c_0 vs. t a diferentes concentraciones del p-nitrofenol sobre los nanotubos y las nanopartículas soportadas. Si la cinética fuera de primer orden, las curvas en estos gráficos no deberían depender de la concentración inicial y la constante de primer orden debería ser la misma. Sin embargo, este hecho se puede explicar en términos del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood de catálisis heterogénea (Vargas y Núñez., 2010; Vargas y Núñez., 2009; Hoffmann et al., 1995; Matthews., 1987).

Tabla 1: Porcentajes de degradación y constantes cinéticas de pseudo primer orden durante la oxidación fotocatalítica de p-nitrofenol (10 mg L^{-1}) sobre las diferentes nanoestructuras de TiO_2.

TiO_2 + hv	**% Degradación**	**k_{app} / min^{-1}**
Nanoestructuras sin iluminación	0,3 ± 0,6	-
Película delgada	16 ± 2	0,001
Nanopartículas (soportadas)	46 ± 4	0,005
Nanotubos	78 ± 1	0,012
Nanopartículas (suspensión)	91 ± 1	0,020

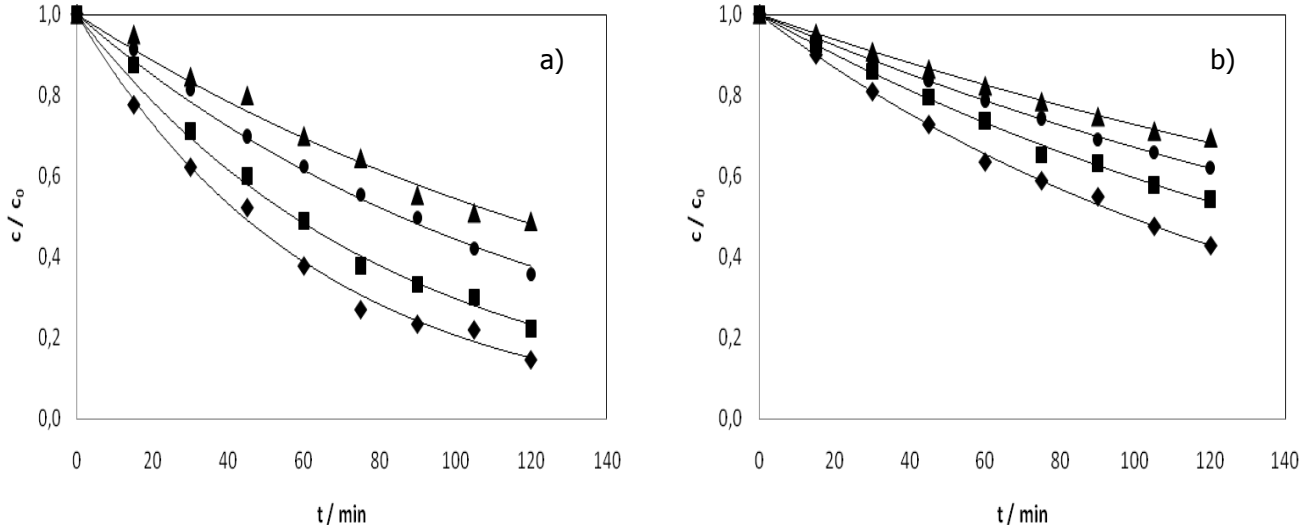


Fig. 5: Degradación de p-nitrofenol a diferentes concentraciones. a) Nanotubos; b) Nanopartículas soportadas. Concentración inicial del fenol (mg L^{-1}): (◆) 5; (■) 10; (•) 15; (▲) 20; (−) Ajuste exponencial.

La cinética realmente está controlada por los fenómenos superficiales que ocurren en la interfase del semiconductor. Según el modelo Langmuir-Hinshelwood (ecuación 8) debe establecerse un equilibrio químico de adsroción-desorción relativamente rápido entre el orgánico y el TiO_2, esto define una concentración superficial en el sólido; seguidamente debe ocurrir una reacción química relativamente lenta sobre la superficie del catalizador.

$$r = \frac{kKc}{1+Kc} \tag{8}$$

En la ecuación 8, r (mg L^{-1} min^{-1}) es la velocidad de reacción, c (mg L^{-1}) es la concentración del sustrato en agua, k (mg L^{-1} min^{-1}) es la constante cinética de reacción y K (L mg^{-1}) es la constante de equilibrio de adsorción de Langmuir. De acuerdo con la ecuación 8, la velocidad de reacción tenderá a una cinética de primer orden cuando Kc << 1 y a elevadas concentraciones cuando Kc >> 1 la velocidad de reacción se hará independiente de la concentración. Como se mencionó anteriormente los gráficos c / c_0 vs. t ajustan a una cinética de pseudo primer orden con una constante que tiende a disminuir en función del aumento de la concentración inicial del orgánico; esto se puede explicar considerando la ecuación de Langmuir-Hinshelwood como una cinética

proporcional a la concentración cuya constante aparente de reacción está dada por la ecuación 9. Esta ecuación predice el comportamiento experimental de que la constante cinética decrezca cuando la concentración del sustrato aumenta.

$$k_{app} = \frac{kK}{1+Kc} \tag{9}$$

Para obtener los parámetros cinéticos del modelo L-H se evaluó la velocidad inicial de reacción de los gráficos c vs. t y se graficaron dichos valores en función de la concentración inicial del p-nitrofenol (figura 6). La representación r^{-1} vs. c^{-1} permitió obtener las constantes k y K de un ajuste lineal (ecuación 10; inserto figura 6). En la figura 6 se observa que los resultados experimentales ajustaron satisfactoriamente al modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood; adicionalmente se obtuvo que la velocidad de reacción con los nanotubos siempre fue superior que con las nanopartículas soportadas.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK}\left(\frac{1}{c}\right) + \frac{1}{k} \tag{10}$$

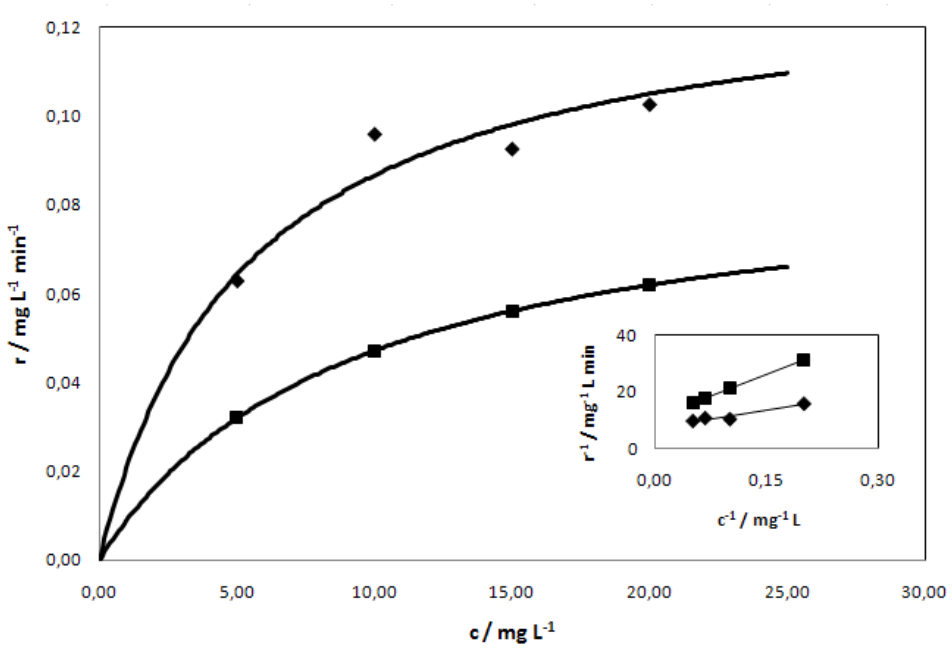


Fig. 6: Velocidad de reacción en función de la concentración inicial del p-nitrofenol (◆) Nanotubos; (■) Nanopartículas soportadas; (−) Modelo Langmuir-Hinshelwood. Inserto: Representación lineal del modelo L-H.

En la Tabla 2 se reportan las constantes del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood obtenidas sobre las diferentes nanoestructuras de TiO_2. Los valores para los nanotubos y las nanopartículas soportadas se calcularon de la representación de los datos como r^{-1} vs. c^{-1} de acuerdo a lo explicado anteriormente; mientras que, los valores para la película delgada y para las nanopartículas en suspensión se calcularon de un ajuste no lineal de la forma integrada de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood (ecuación 11) y de los datos c vs. t obtenidos para una degradación a 10 mg L^{-1} de concentración inicial del p-nitrofenol (Vargas y Núñez., 2010). Los valores obtenidos para la constante de equilibrio de Langmuir (K) son prácticamente independientes de la nanoestructura empleada y comparables con los reportados en la literatura (Vargas y Núñez., 2009); por tanto

se puede considerar que este parámetro está determinado únicamente por la naturaleza de la interacción química entre el sustrato y el catalizador. Los valores obtenidos para la constante cinética (k) reflejan el aumento de la velocidad de reacción el cual está determinado por la geometría de la nanoestructura. Usando esta constante y la relación volumen/área superficial disponible para la catálisis de cada sistema, se calculó la constante de reacción normalizada por área (k_s); estos valores resultaron ser cercanos entre sí, indicando así, que la reacción superficial entre el orgánico y los radicales hidroxilos es la etapa limitante de la reacción.

$$t = \frac{1}{kK}\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) + \frac{1}{k}\left(c_0 - c\right) \tag{11}$$

Tabla 2: Constantes del modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood obtenidas sobre las diferentes nanoestructuras de TiO_2.

TiO_2	K / mg^{-1} L	k / mg L^{-1} min^{-1}	k_s / 10^{-6} mg cm^{-2} min^{-1}	kK / min^{-1}
Película delgada	0.15	0.02	1.11	0.003
Nanopartículas (soportadas)	0.11	0.09	1.43	0.010
Nanotubos	0.19	0.13	1.75	0.025
Nanopartículas (suspensión)	0.13	0.24	2.08	0.031

En la Tabla 2 se reporta el producto de las constantes del modelo L-H (kK); este parámetro representa la máxima velocidad de reacción aparente que los sistemas estudiados pudieran alcanzar. Según la ecuación de Langmuir-Hinshelwood (ecuación 8), la velocidad es máxima cuando el denominador se hace lo más pequeño posible; es decir, cuando éste adquiere el valor de 1; en esta condición el producto kK se hace igual a la constante aparente de pseudo primer orden y adquiere su valor máximo. Por tanto, se comparó el efecto cinético de las nanoestructuras empleadas en términos de la máxima velocidad de reacción que pudieran alcanzar, obteniéndose el siguiente orden: nanopartículas en suspensión > nanotubos > nanopartículas soportadas > película delgada. Las nanopartículas soportadas presentan una velocidad máxima 3.3 veces mayor que la película delgada; los nanotubos son 2.5 veces más rápidos que las nanopartículas soportadas; y las nanopartículas en suspensión son 1.3 veces más rápidas que los nanotubos.

CONCLUSIONES

Se encontró que tanto los nanotubos sintetizados electroquímicamente como las partículas sintetizadas por vía química en microemulsión son capaces de degradar al p-nitrofenol eficientemente. El análisis cinético en términos del modelo Langmuir-Hinshelwood, permitió comparar las eficiencias de degradación a través de la máxima velocidad de reacción originada por las interacciones químicas del orgánico con el fotocatalizador. La máxima velocidad de reacción para el sistema estudiado con diferentes nanoestructuras tuvo el siguiente orden: nanopartículas en suspensión > nanotubos > nanopartículas soportadas > película delgada; lo que coincide con el porcentaje de degradación del p- nitrofenol, el cual fue corroborado estadísticamente a través de un análisis de varianza (ANOVA) en un intervalo de confianza de 95 %.

AGRADECIMIENTOS

A los Profesores Oswaldo Núñez y Carlos Borrás de la Universidad Simón Bolívar (Venezuela) por la colaboración prestada durante el trabajo.

REFERENCIAS

Carp, O.; Huisman, C.L.; Reller, A. (2004); *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Progress in Solid State Chemistry: 32, 33-177.

Chen, X.; Mao, S.S. (2007); *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications*. Chem. Rev: 107, 2891-2959.

Eriksson, S.; Nylén, U.; Rojas, S.; Boutonnet, M. (2004); *Preparation of catalyst from microemulsions and their applications in herterogeneous catalysis*. Applied Catalysis A. General: 265, 207-219.

Fernández-Ibáñez, P.; Blanco, J.; Malato, S.; De las Nieves, F.J. (2003); *Applications of the colloidal stability of TiO_2 particles for recovery and reuse in solar photocatalysis*. Water Research: 37, 3180-3188.

Gaya, U.I.; Abdullah, A.H. (2008); *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*. J. Photochem. Photobiol. C. Review: 9, 1-12.

Hagfeldt, A.; Grätzel, M. (1995); *Light-Induced Redox Reactions in Nanocristalline Systems*. Chem. Rev: 95, 49-68.

Hoffmann, M.R.; Martín, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W. (1995); *Enviromental application of semiconductor photocatalysis*. Chem. Rev: 95, 69-96.

Lee, M.S.; Park, S.S.; Lee, G-D.; Ju, Ch-S. (2005); *Synthesis of TiO_2 particles by reverse microemulsion method using nonionic surfactants with different hydrophilic and hydrophobic group and their photocatalytic activity*. Catalysis Today: 101, 283-290.

Liu, Y.; Zhou, B.; Bai, J.; Li, J.; Zhang, J.; Zheng, Q.; Zhu, X.; Cai, W. (2009); *Efficient photochemical water splitting and organic pollutant degradation by highly ordered TiO2 nanopore arrays*. Applied Catalysis B. Environmental: 89(1-2), 142-148.

Kontos, A.G.; Kontos, A.I.; Tsoukleris, D.S.; Likodimos, V.; Kunze, J.; Schmuki, P.; Falaras, P. (2009); *Photo-induced effects on self-organized TiO_2 nanotube arrays: the influence of surface morphology*. Nanotechnology: 20(4), 1-9.

Macak, J.M.; Hildebrand, H.; Marten-Jahns, U.; Schmuki, P. (2008); *Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO_2 nanotubes*. J. Electroanal. Chem: 621, 257-266.

Macak, J.M.; Tsuchiya, H.; Ghicov, A.; Yasuda, K.; Hahn, R.; Bauer, S.; Schmuki, P. (2007); *TiO_2 nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications*. Current Opinion in Solid State and Material Science: 11(1-2), 3-18.

Madriz, L.; Carrero, H.; Herrera, J.; Cabrera, A.; Canudas, N.; Fernández, L. (2011); *Photocatalytic activity of metalloporphyrin – titanium mixtures in microemulsions*. Topics in Catalysis: 54(1-4), 236-243.

Malato, S.; Blanco, J.; Alfonso, V.; Alarcón, D.; Maldonado, M. I.; Cáceres, J.; Gernjak, W. (2003); *Applied studies in solar photocatalytic detoxification: An overview*. Solar Energy: 75, 329-336.

Malato, S.; Blanco, J.; Alfonso, V.; Richter, C. (2002); *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview*. Appl. Cat. B. Environ: 37, 1-15.

Matthews, R.W. (1987); *Photooxidation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide*. J. Phys. Chem: 91, 3328-3333.

Quijada, V. (2010); *Síntesis y Caracterización de Nanotubos de TiO_2 para el Desarrollo de Celdas Solares*. Proyecto de Grado de Ingeniería de Materiales. Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela. (www.bib.usb.ve).

Rajeshwar, K. (2002); Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry. Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 6: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry. (Allen J. Bard, Martin Stratmann, Stuart Licht. Eds). Wiley. ISBN: 978-3-527-30398-4.

Smith, J.M. (1986); Ingeniería de la cinética química. Compañía Editorial Continental S. A. de C.V: 165-260, 605-734.

Song, X-M.; Wu, J-M.; Yan, M. (2009); *Photocatalytic degradation of selected dyes by titania thin films with various nanostructures*. Thin Solid Films: 517, 4341-4347.

Vargas, R.; Borrás, C.; Mostany, J.; Scharifker, B.R. (2010); *Measurement of phenols dearomatization via electrolysis: The UV-Vis solid phase extraction method*. Water Research: 44, 911-917.

Vargas, R.; Núñez, O. (2009); *Hydrogen bond interactions at the TiO_2 surface: Their contribution to the pH dependent photo-catalytic degradation of p-nitrophenol*. J. Mol. Catal. A; Chem: 300, 65-71.

Vargas, R.; Núñez, O. (2010); *Photocatalytic degradation of oil industry hydrocarbons models at laboratory and at pilot-plant scale*. Solar Energy: 84, 345-351.

Zlamal, M.; Macak, J.M.; Schmuki, P.; Krýsa, J. (2007); *Electrochemically assisted photocatalysis on self-organizad TiO_2 nanotubes*. Electrochem. Comm: 9, 2822-2826.